УДК 678.549

О.Л. САДОВА, М.І. ВИШИНСЬКИЙ
Луцький національний технічний університет

ОПТИМІЗАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ БІОКОМПОЗИТІВ, НАПОВНЕНИХ ПОДРІБНЕНИМИ СТЕБЛАМИ ЗЕРНОВИХ КУЛЬТУР

O. SADOVA, M. M. VYSHYNSKYI
Lutsk National Technical University

OPTIMIZATION OF TECHNOLOGY OF OBTAINING BIOCOMPOSITES FILLED WITH CHOPPED STALKS OF GRAIN CROPS

https://doi.org/10.36910/6775-2310-5283-2022-16-6

Мета. *Оптимізувати температурно-часові режими термічної обробки високонаповнених біокомпозитів на основі глютину та подрібнених стебел зернових культур, сформованих методом гарячого пресування композиції.*

Методика. *В якості матриці для формування біокомпозитів з високим ступенем наповнення використано глютиновий розчин; в якості наповнювача – подрібнені стебла зернових культур фракціями 0,5 та 0,7, попередньо підсушені протягом 1 год за температури 50-60 °С. Біокомпозитні зразки формували методом гарячого пресування композиції. Межу міцності при стисканні визначали в результаті стиску циліндричних зразків діаметром 20 мм та висотою 40-45 мм за допомогою статичного навантаження зі швидкістю переміщення нижньої траверси преса 2 мм/хв.*

Результати. *Актуальним напрямком сучасного матеріалознавства в області композитних матеріалів є розробка біокомпозитів, які є повністю екологічно безпечними, оскільки полімерна матриця є біологічно розкладною та походить з відновлюваних джерел. Однак даний напрямок є новим, а тому потребує розробки складу та технології виготовлення біокомпозитів, а також вивчення дослідження властивостей останніх.*

В статті розроблено різні технології формування та режими термічної обробки з метою отримання високонаповнених біокомпозитних матеріалів на основі глютину та подрібнених стебел зернових культур підвищеної міцності. Оптимізовано технологію отримання біокомпозитних виробів за рахунок введення етапу підсушування біокомпозитних матеріалів після основної та додаткової термічної обробки. Це значно ускладнило технологію отримання виробів із біокомпозитів, однак дозволило видалити зайву вологу із матеріалів. Волога попадає в матеріал із розчину глютину, який готують заливанням кісткового клею водою, що є необхідним для формування композиції. Довготривале підсушування біокомпозитів за низьких температур забезпечує рівномірне поступове видалення вологи з матеріалу без утворення тріщин. Міцність при стисканні біокомпозитів, виготовлених за даною технологією, становить 53,3 МПа.

Наукова новизна. *Вперше виявлено, що на останніх етапах структурування біококомпозитів необхідно знижувати температуру термічної обробки (підсушування) та*

збільшувати її тривалість, що забезпечить уникнення появи структурних дефектів та розшарувань матеріалу.

Практична значимість. *Розроблені біокомпозитні матеріали є біодеградабельними та екологічно безпечними. Тому їх доцільно використовувати для виготовлення одноразової тари, що дозволить вирішити проблему утилізації відходів та покращити екологічну безпеку навколишнього середовища.*

Ключові слова: *біокомпозит, композиція, розчин глютину, термічна обробка, міцність при стисканні, структурування.*

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями. Останніми десятиліттями через необхідність зменшити світове забруднення, спричинене синтетичними пластиком на основі нафти наука та промисловість зацікавлена в розробці біодеградабельних пластмас. Щорічно виробляється понад 300 мільйонів тонн пластмас для різних застосувань. Крім вичерпності ресурсів синтетичних пластмас, утилізація останніх на сміттєвих полігонах неминуче призводить до викиду токсинів у ґрунт і підземні води. Більше того, шкідливі речовини можуть потрапляти в харчові продукти і в результаті накопичуватися в організмі людини. Одним з першочергових нафтохімічних матеріалів багатотонного щорічного виробництва, який потребує заміни на біорозкладні полімери є пакувальний.

Біокомпозити, в яких полімерна матриця на біооснові зміцнена натуральними волокнами, є надійною та перспективною альтернативою синтетичному полімеру. Ефективність таких біокомпозитів залежить від властивостей натуральних волокон, які використовують для армування. Натуральні наповнювачі є екологічно чистими, біологічно розкладними, розповсюдженими в природі, поновлюваними та дешевими з низькою щільністю. Біорозкладаність рослинних волокон сприяє збереженню екосистеми, а їх низька вартість і висока продуктивність задовільняють економічні аспекти.

Аналіз останніх досліджень, у яких започатковано вирішення проблеми. Крохмаль є найбільш часто досліджуваним матеріалом як екологічно чистий полімер на основі відновлюваного рослинного матеріалу, повністю біорозкладний та дешевий. Основними проблемами широкого впровадження композитів на основі крохмального в'яжучого є короткотривала стабільність, низька водостійкість, погіршення механічних властивостей через поглинання вологи та відносно швидкий біорозклад [1]. З метою подолання вказаних недоліків широко використовуються для армування біокомпозитів природні лігноцелюлозні волокна, які дозволяють покращити властивості,

зокрема механічні, полімерів на основі крохмалю. Порівняно з синтетичними волокнами, натуральні волокна менш щільні, крім того, що вони повністю розкладаються. Досліджено, що такі лігноцелюлозні волокна, як сизаль, джут, кенаф, койра, деревина, целюлоза, багаса, банан, апельсин та льон, покращують властивості матриці на основі крохмалю [2, 3].

Для формування біокомпозитних матеріалів використовують також волокна на основі переробленої деревини чи макулатури та навіть побічні продукти продовольчих культур [4]. На критерії вибору волокон впливають істотні значення міцності на розтяг, жорсткість, подовження при руйнуванні, адгезія волокна і матриці, термостабільність, динамічна і довготривала поведінка композиту, а також витрати на переробку. Встановлюються підходи до виробництва біокомпозитів, які включають змочування, змішування або насичення армуючих волокон і матриці разом, в результаті чого волокна і полімерна матриця з'єднуються та формують тверду структуру за допомогою хімічних і теплових реакцій. Для створення функціональних матеріалів, призначених для високоефективних застосувань, з відповідними фізико-механічними властивостями виготовлена наноцелюлоза природного походження [5]. Композити з волокон технічної коноплі добре працюють у випадках, коли важливо зменшити вагу та збільшити жорсткість.

Розроблено біокомпозити на основі крохмального в'яжучого та деревного борошна, модифіковані розчином глютину. Встановлено, що оптимальний вміст деревного борошна (65 мас. ч.) та підвищення вмісту модифікатора сприяє формуванню однорідної щільної структури біокомпозитів, підвищує їх твердість та міцність [6]. Тому було розроблено біокомпозитні матеріали на основі розчину глютину та дисперсних наповнювачів – відходів рослинного походження (кавової гущі з високою дисперсністю частинок, подрібненого сушеного листя, койру кокосу та стебел зернових культур). Встановлено, що найвищі значення межі міцності при стисканні (78,02 МПа) мають біокомпозити, що містять частинки стебел зернових культур в кількості 190 мас. ч. [7]. У роботі [8] визначено, що підвищення тривалості витримки біокомпозитів на основі глютинового розчину до 5 год на першому етапі термічної обробки призводить до зниження у 2-2,2 рази міцності при стисненні, оскільки зафіксовано утворення пористої структури біокомпозитного матеріалу з великою кількістю розшарувань та макродефектів через нещільності прес-форми. Застосування після першого етапу термічної обробки додаткової операції пресування композиції, що перебуває в нагрітому стані, забезпечує

збереження суцільності матеріалу. У випадку застосування термічної обробки на першому етапі протягом 3 год відбувається підвищення межі міцності при стисканні біокомпозитного матеріалу на 40 % [8].

Цілі статті. Оптимізувати температурно-часовий режим термічної обробки високонаповненої біокомпозиції з метою рівномірного видалення вологи з матеріалу, що дозволить підвищити міцність біокомпозитів.

Об'єкт дослідження. Високонаповнені біокомпозити на основі глютину та подрібненої соломи.

Методи дослідження. На початковому етапі проводять підготовку вихідних компонентів, їх дозування та змішування. Отриману композицію необхідно помістити в порожнину прес-форми. Далі проводять термічну обробку композиції в прес-формі та додаткову термічну обробку сформованих біокомпозитів. Межу міцності при стисканні біокомпозитних зразків визначали за ДСТУ 2824-94.

Виклад основного матеріалу дослідження з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів. Сформовано біокомпозитні зразки на основі глютину, що містять подрібнені стебла зернових культур фракції 0,5 та 0,7 в кількості 130, 140 та 150 мас. ч. Зразки формували методом пресування композиції в прес-формі. Для біокомпозитів проведено наступну термічну обробку (Т1): витримка протягом 2 год за температури 150 °С (після 1 год композицію необхідно підпресувати). Після цього зразки у прес-формі виймають з сушильної шафи та охолоджують в умовах кімнатної температури. Після охолодження біокомпозитні зразки виймають з прес-форми. Далі для біокомпозитів (рис. 1) проводять додаткову термічну обробку Т2 витримка за наступним режимом: протягом 1 год за температури 80 °С, 1 год – 100 °С, 1 год – 150 °С.

Рис. 1**. Загальний вигляд біокомпозитних зразків, наповнених подрібненими стеблами соломи(підсушування)**

При стисканні біокомпозитних зразків відбувається їх розшарування або пластична деформація із формування бочкоподібної форми (рис. 2). Це вказує на недостатнє структурування (тверднення) біокомпозиції через присутність надлишку вологи в біокомпозитних матеріалах, яка повністю не видалилась під час термічної обробки.

З метою підвищення міцності біокомпозитів після проведення термічної обробки (Т1) зразки випресували з прес-форми та залишили на 7 днів за кімнатної температури для додаткового видалення вологи із композиції. Сформовано біокомпозитні матеріали (табл. 1), що містять подрібнені стебла соломи фракції 0,7 в кількості 140 мас. ч.

а б

Рис. 2. **Вигляд біокомпозитних зразків, наповнених подрібненими стеблами зернових культур** в кількості 140 мас. ч. фракцією 0,5 (а) та 150 мас. ч. фракцією 0,7 (б) після стиснення, ×2

Таблиця 1. **Режими термічної обробки біокомпозитів**

№ зразка	Т1 (2 год 150 °С)	Витримка 8 год, 50 °С/ діб	Т2 (1 год за 80 °С, 1 год за 100 °С, 1 год за 150 °С)	Витримка, діб	Витримка 8 год, 50 °С
1	+	+/-	+	-	-
2	+	+/-	+	7	-
3	+	+/-	+	4	+
4	+	+/-	+	7	+
5	+	-/7	+	2	-

Наступним етапом технологічного процесу є проведення додаткової термічної обробки Т2 (підсушування) для біокомпозитів: 1 год за 80 °С, 1 год за 100 °С, 1 год за 150 °С. Після кожної витримки зважуємо зразки і визначаємо втрату маси біокомпозитних матеріалів. З метою оптимізації технології отримання біокомпозитів запропоновано після термічної обробки Т1 провести підсушування зразків за температури 50 °С протягом 8 годин.

Найвищу межу міцності при стисканні 53,3 МПа (рис. 3) мають біокомпозити, сформовані за режимом № 2, що забезпечується формуванням однорідної структури без макротріщин (рис. 4) за рахунок рівномірного поступового видалення залишкової вологи в матеріалі під час додаткової термічної обробки. Також відбувається зміцнення біокомпозиту під час його знаходження за нормальних умов протягом 7 діб завдяки додаткового видалення зайвої вологи з об'єму матеріалу.

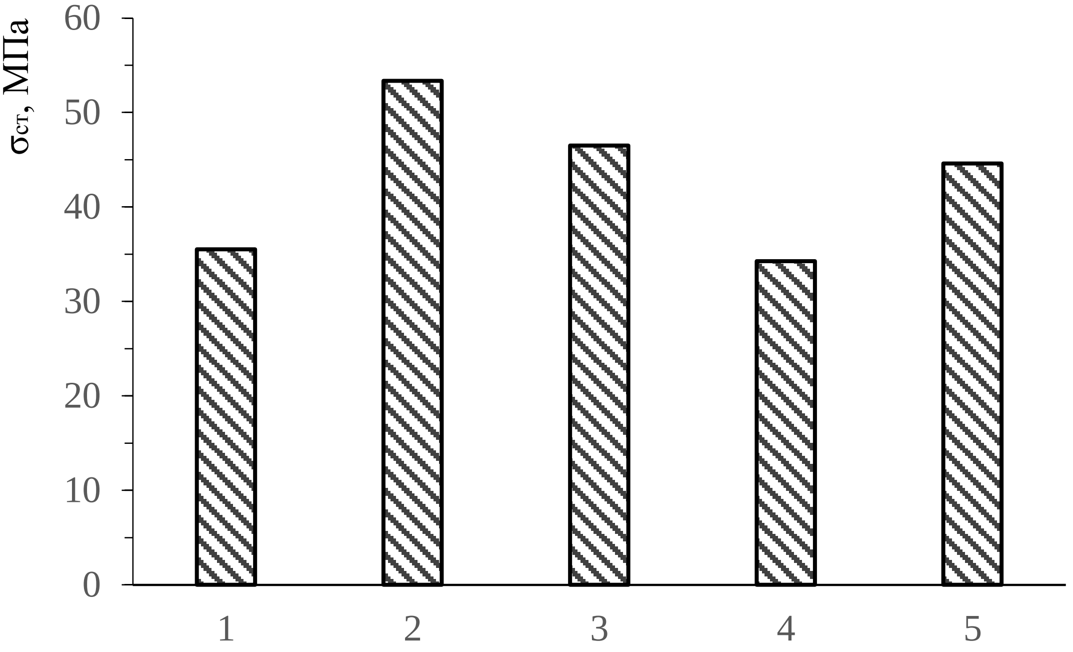

Рис. 3. **Межа міцності при стисканні біокомпозитів, сформованих за технологічними режимами в табл. 1**

Нижчу межу міцності при стисканні (46,5 МПа) на 13% має біокомпозитний зразок, сформований за технологією № 3, що відрізняється меншою витримкою на повітрі (4 доби). Це вказує на важливість повільного додаткового видалення зайвої вологи з біокомпозитного матеріалу на останньому етапі структурування останнього – після основної (Т1) та

додаткової (Т2) термічної обробки композиції. Це можливо досягти знижуючи температуру та збільшуючи тривалість витримки.

Дещо нижчу на 4% межу міцності при стисканні (44,6 МПа) порівняно із попереднім зразком мають біокомпозити, сформовані за режимом № 5. В технології отримання даного біокомпозитного матеріалу після проведення основної термічної обробки композиції (Т1) та перед додатковою термічною обробкою композиту (Т2) зразок залишають за нормальних умов на 7 діб. Це свідчить про те, що на даному етапі структурування біокомпозиту для забезпечення підвищення конструкційної міцності матеріалу необхідні вищі температури. Для біокомпозитів, сформованих за режимами № 2 та № 3, замість витримки 7 діб за нормальних умов проведено підсушування зразків за температури 50 °С протягом 8 год.

Рис. 4. **Загальний вигляд біокомпозитного зразка (×2), сформованого за технологією № 2 (табл. 1)**

Найнижчу межу міцності при стисканні 34,2 МПа мають біокомпозити, сформовані за режимом № 4, в якому додатково (порівняно з режимом № 2) з метою видалення зайвої вологи проведено підсушування зразків за температури 50 °С протягом 8 годин. Під час підсушування відбувалось швидке видалення вологи з матеріалу, що призвело до руйнування фізико-хімічних зв’язків між компонентами біокомпозиту. В результаті цього утворились мікротріщини, які виступають концентраторами напружень та полегшують руйнування матеріалу під дією статичного навантаження.

Дещо вищу (на 7%) межу міцності при стисканні 36,6 МПа мають біокомпозити, сформовані за режимом № 1. Для даного біокомпозитного зразка після додаткової термічної обробки не проводили підсушування, тому біокомпозит не був достатньо структурований через надмірний вміст вологи в матеріалі.

Формування більш однорідної структури (рис. 5) зафіксовано для біокомпозиту, сформованого за режимом № 2 порівняно із біокомпозитом, який сформований за режимом № 4. На поверхнях руйнування видно, що меншу кількість пор із меншим діаметром має біокомпозитний зразок, сформований за режимом № 2.

а

б

Рис. 5. **Загальний вигляд поверхні руйнування біокомпозитів**, сформованими за режимами № 2 (а) та № 4 (б), після визначення міцності при стисканні

Висновки та перспективи подальших досліджень. В роботі встановлено, що під час формування високонаповнених біокомпозитних матеріалів на основі глютину та подрібнених стебел зернових культур на останніх етапах їх структурування необхідно знижувати температуру термічної обробки (підсушування), при цьому збільшуючи її тривалість. Це забезпечить повільне поступове видалення зайвої вологи із об'єму матеріалу без утворення мікротріщин, що в результаті дозволить отримати біокомпозити з підвищеною міцністю. Встановлено, що найвищу межу міцності при стисканні 53,3 МПа мають біокомпозити, сформовані за режимом № 2, за рахунок проведення основної термічної обробки за температури 150 °С з витримкою 2 години; підсушування за температури 50 °С протягом 8 годин; додаткова ступінчаста термічна обробка (1 год за 80 °С, 1 год за 100 °С, 1 год за 150 °С); підсушування за нормальних умов протягом 7 діб. Планується в наступних дослідженнях скоротити тривалість термічної обробки.

Список використаних джерел

1. J. Maitra and N. Singh, Swelling behavior of starch chitosan polymeric blend, *An Int. J.*, vol. 4, no. 2, 2014. PP. 22-27.

2. F. Le Digabel, N. Boquillon, P. Dole, B. Monties, and L. Averous, Properties of thermoplastic composites based on wheat-straw lignocellulosic fillers, J. *Appl. Polym. Sci.*, vol. 93, no. 1, 2004. PP. 428-436.

3. H. Elsayed, M. Farag, H. Megahed, and S. Mehanny, Influence of flax fibers on properties of starch-based composites, in Volume 3: *Design, Materials and Manufacturing, Parts A, B, and C*, 2012. P. 1397.

4. Biopolymers and Biocomposites: Chemistry and Technology Ilyas, R.A.; Sapuan, S.M. *Current Analytical Chemistry*, Volume 16, Number 5, 2020, pp. 500-503(4).

5. Ilyas RA, Sapuan SM, Ishak MR, Zainudin ES. Sugar palm nanofibrillated cellulose (Arenga pinnata (Wurmb.) Merr): Effect of cycles on their yield, physic-chemical, morphological and thermal behavior. *International Journal of Biological Macromolecules.* 2019. P.379-388. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.124

6. Кашицький В.П., Садова О.Л., Савчук П.П., Малець В.М., Мазурок В.С., Мисковець С.В. Оптимізація складу та технології формування біокомпозитів на основі крохмального в'яжучого. *Наукові нотатки.* Випуск 71. 2021. С. 353-359.

7. Кашицький В. П. Розробка біокомпозитів, наповнених продуктами переробки вторинної сировини рослинного походження. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. Випуск 1 (160). 2022. С. 95-102.

8. Кашицький В.П., Садова О.Л., Шум Н.В. Розробка технології отримання біокомпозитів на основі глютину та деревного борошна. *Товарознавчий вісник: збірник наукових праць*. Випуск 15, том 1. 2022. С. 308-316. DOI:10.36910/6775-2310-5283-2022-15-27

References

1. J. Maitra and N. Singh, Swelling behavior of starch chitosan polymeric blend, An Int. J., vol. 4, no. 2, 2014. RR. 22-27.

2. F. Le Digabel, N. Boquillon, P. Dole, B. Monties, and L. Averous, Properties of thermoplastic composites based on wheat-straw lignocellulosic fillers, J. Appl. Polym. Sci., vol. 93, no. 1, 2004. RR. 428-436.

3. H. Elsayed, M. Farag, H. Megahed, and S. Mehanny, Influence of flax fibers on properties of starch-based composites, in Volume 3: Design, Materials and Manufacturing, Parts A, B, and C, 2012. R. 1397.

4. Biopolymers and Biocomposites: Chemistry and Technology Ilyas, R.A.; Sapuan, S.M. Current Analytical Chemistry, Volume 16, Number 5, 2020, pp. 500-503(4).

5. Ilyas RA, Sapuan SM, Ishak MR, Zainudin ES. Sugar palm nanofibrillated cellulose (Arenga pinnata (Wurmb.) Merr): Effect of cycles on their yield, physic-chemical, morphological and thermal behavior. International Journal of Biological Macromolecules. 2019. R.379-388. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.124

6. Kashytskyi V.P., Sadova O.L., Savchuk P.P., Malets V.M., Mazurok V.S., Myskovets S.V. Optymizatsiia skladu ta tekhnolohii formuvannia biokompozytiv na osnovi krokhmalnoho viazhuchoho. Naukovi notatky. Vypusk 71. 2021. S. 353-359.

7. Kashytskyi V. P. Rozrobka biokompozytiv, napovnenykh produktamy pererobky vtorynnoi syrovyny roslynnoho pokhodzhennia / V.P. Kashytskyi, O.L. Sadova, O.V. Zabolotnyi, V.M. Malets, V.S. Mazurok // Visnyk Vinnytskoho politekhnichnoho instytutu. – Vypusk 1 (160). 2022. S. 95-102.

8. Kashytskyi V.P., Sadova O.L., Shum N.V. Rozrobka tekhnolohii otrymannia biokompozytiv na osnovi hliutynu ta derevnoho boroshna // Tovaroznavchyi visnyk: zbirnyk naukovykh prats. Vypusk 15, tom 1. 2022. S. 308-316. DOI:10.36910/6775-2310-5283-2022-15-27

Purpose. *To optimize the temperature-time modes of heat treatment of highly filled biocomposites based on glutin and chopped stalks of grain crops, formed by the method of hot pressing of the composition.*

Method. *A glutinous solution used as a matrix for the formation biocomposites with a high degree of filling. As a filler used chopped stalks of grain crops in fractions of 0.5 and 0.7, pre-dried for 1 hour at a temperature of 50-60 °C. Biocomposite samples formed by the method of hot pressing of the composition. The compressive strength limit determined by compressing cylindrical samples with a diameter of 20 mm and a height of 40-45 mm using a static load at a speed of movement of the lower traverse of the press of 2 mm/min.*

Results. *The topical direction of modern materials science in the area of composite materials is the development of eco-friendly biocomposites, since the polymer matrix is biodegradable and renewable sources. This direction is new, therefore, it requires the development of the composition and production technology of biocomposites, as well as the study of their properties.*

In the article, various forming technologies and heat treatment regimes developed in order to increase the strength of highly filled biocomposite materials based on glutin and crushed stalks of grain crops.

Scientific novelty. *It discovered for the first time that at the last stages of structuring biococomposites, it is necessary to lower the temperature of heat treatment (drying) and increase its duration, which will ensure the avoidance of structural defects (cracks) in the material. The technology of obtaining biocomposite products has been optimized due to the drying of biocomposite materials after the main and additional heat treatment. This complicated the technology of obtaining products from biocomposites, but made it possible to remove excess moisture from the materials. Moisture gets into the material from the glutin solution, which is prepared by pouring bone glue with water, that is necessary for the formation of the composition. Long-term drying of biocomposites at low temperatures ensures uniform gradual removal of*

moisture from the material without the formation of cracks. The compressive strength of biocomposites produced using this technology is 53.3 MPa.

Practical significance. *The developed biocomposite materials are biodegradable and environmentally friendly. Therefore, it is advisable to use them for the production of disposable containers, which will solve the problem of waste disposal and improve the ecological safety of the environment.*

Keywords: *biocomposite, composition, glutin solution, heat treatment, compressive strength, structuring.*

Стаття рекомендована до друку доктором технічних наук,
професором ЛНТУ Рудем В.Д.
Стаття надійшла в редакцію 02.09.2022 року