

УДК 677.11-037.1.004.14

М.Д. Мельничук, О.А. Андрушко, С.Л. Куцик, М.І. Потейчук

Луцький національний технічний університет

**ВПЛИВ СТУПЕНЯ НАПОВНЕННЯ МІКРОКРИСТАЛІЧНОЮ ЦЕЛЮЛОЗОЮ НА СТРУКТУРУ ТА МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТУ**

*Відповідно до підходів до сталого розвитку у світі існують тенденції до збереження відновлюваних ресурсів або тих, що мають тривалий час відновлення. Це дослідження спрямоване на розробку нових композитних матеріалів на основі поновлюваних ресурсів. Розроблено методіку отримання волокон мікрористалічної целюлози з рослинної сировини. У статті наведені результати дослідження механічних характеристик полімерного композиту, армованого волокнами мікрористалічної целюлози. Досліджено вплив ступеня наповнення МКЦ поліефірної матриці на ударну в'язкість. Встановлено взаємозв'язок між мікроструктурою та властивостями полімерного композиту.*

*Ключові слова:* мікрористалічна целюлоза, волокно, полімеркомпозит, механічні характеристики.

Н.Д. Мельничук, О.А. Андрушко, С.Л. Куцик, М. І. Потейчук

Луцький національний технічний університет

**ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ НАПОЛНЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТА**

*Согласно подходов к устойчивому развитию в мире существуют тенденции к сохранению возобновляемых ресурсов или имеющих длительное время восстановления. Это исследование направлено на разработку новых композитных материалов на основе возобновляемых ресурсов. Разработана методика получения волокон микрокристаллической целлюлозы с растительного сырья. В статье приведены результаты исследования механических характеристик полимерного композита, армированного волокнами микрокристаллической целлюлозы. Исследовано влияние степени наполнения МКЦ полиэфирной матрицы на ударную вязкость. Установлена взаимосвязь между микроструктурой и свойствами полимерного композита.*

*Ключевые слова:* микрокристаллическая целлюлоза, волокно, полимеркомпозит, механические характеристики.

M. Melnychuk, O. Andrushko, S. Kutsyk, M. Poteichuk

Lutsk National Technical university

**INFLUENCE OF THE AMOUNT OF FILLING MICROCRYSTALLINE CELLULOSE ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF THE COMPOSITE**

*According to the approaches to sustainable development, there are tendencies in the world to preserve renewable resources or those that have a long recovery time. This research is aimed at developing new composite materials based on renewable resources. The method of obtaining fibers of microcrystalline cellulose from plant material was developed. The results of research of mechanical characteristics of polymeric composite reinforced with fibers of microcrystalline cellulose are presented in the article. The influence of the degree of filling of the MCC of the polyester matrix on the impact strength is studied. The relationship between the microstructure and the properties of the polymer composite has been established.*

*Key words:* microcrystalline cellulose, fiber, polymer composite, mechanical properties

**Постановка проблеми.**

Швидко зменшуються глобальні нафтові ресурси разом зі зростанням екологічних проблем. Людству необхідно шукати альтернативу невідновлювальним ресурсам для заміни полімерів на нові «зелені» пластики, які будуть в процесі виготовлення, експлуатації та утилізації створювати менший тиск на навколишнє середовище [1]. Останнім часом значно зросла кількість досліджень нових перспективних матеріалів на основі природних полімерів, зокрема целюлози, що пов'язано з економічною та екологічною необхідністю заміни природних вичерпних джерел вуглеводів (нафти, кам'яного вугілля) на відновлювальну рослинну сировину.

Одним із перспективних природних компонентів є мікрористалічна целюлоза (МКЦ), яка має високий вміст упорядкованої частини целюлози з кристалічною орієнтацією макромолекул, максимальний ступінь кристалічності, високу щільність і питому поверхню [2]. Основною сировиною для одержання мікрористалічної целюлози залишається високоякісна целюлоза із деревини. Для країн, які не мають вільних запасів деревини, як джерело волокон для одержання МКЦ може розглядатися недеревна рослинна сировина, зокрема луб'яні культури, які мають більш однорідні довгі клітини – волокна льону, конопель, кенафу [4]. Рослинна сировина має період поновлення менше 180 днів, а певні складові, зокрема треста конопляна є відходом виробництва, що робить її перспективним джерелом для отримання армуючого для композитних матеріалів.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** В ході досліджень було проаналізовано наукові статті N. Izzati Zulkifli, N. Samat (Малайзія) [3], G. Suardana, Yingjun Piao (Південна Корея) [4], Amir Etaati, Selvan Pather (Австралія) [5] L. Mott та M. Hughes (США)[6]. Багато дослідників вивчали композити на основі різних природних волокон. Як свідчать результати досліджень у порівнянні з синтетичними волокнами, використання в композитах натуральних волокон має ряд переваг: густина, відновлюваність, здатність до біологічного розкладання, екологічність нижча вартість[1-5]. Деякі дослідження показують, що природні волокна мають потенціал для заміни скловолокон в полімерних композиційних матеріалах [3]. Вони вже знайшли застосування в будівництві, автомобілебудуванні та виробництві матеріалів упаковки. Волокна технічної коноплі є недорогими і мають хороші механічні властивості в порівнянні з іншими натуральними волокнами.

Ключові проблеми у виготовленні полімер композитів пов'язані з необробленими природними армуючими волокнами, що зумовлені поганою міжфазною адгезією між волокнами целюлози і матрицею, обмеженою термічною стабільністю композитів і поганим розподілом волокон і дисперсією в межах композитів [4].

#### **Постановка завдань.**

Таким чином, метою даного дослідження є розробка методики отримання мікрокристалічної целюлози з рослинної сировини, а саме: волокон технічної коноплі, трести конопляної, та льону. Дослідження механічних характеристик композитного матеріалу на основі мікрокристалічної целюлози та поліефірної смоли, а також аналіз морфології зламу та характеру руйнування матеріалу.

#### **Виклад основного матеріалу дослідження.**

Для одержання мікрокристалічної целюлози у роботі досліджувалися волокна конопель, волокна льону та треста конопляна. Сировина мала наступний хімічний склад: вміст целюлози – 42,1 ... 46,2 % / ; лігніну – 13,0...17,0 %; смоли, жири, воски – до 1,4 %; геміцелюлоза– 18,0...20,2 %; зола – 1,44 %; сульфатна зола – 1,63 % від маси абсолютно сухої сировини (а.с.с). В середньому вміст целюлози незначно на 2-3 % був нижчим ніж у волокнах. Волокна і тресту подрібнювали до розмірів 3...5 мм і зберігались в ексикаторах для підтримання постійної вологості та хімічного складу. Кількість костриці у волокнах конопель не перевищувала 5 %. Для зниження вмісту мінеральних речовин проводили попередню екстракцію подрібнених волокон конопель розчинами КОН 5% концентрації. Для цього наважки подрібнених волокон поміщали в термостійкі конічні колби, додавали розчин необхідної концентрації і з'єднували колби зі зворотними холодильниками. Для забезпечення температури процесу  $95 \pm 2$  °С колби встановлювали на водяних банях. Екстракцію лугом проводили протягом 30...240 хв., за концентрації розчину КОН 5 % та гідромодуля 10:1. Після закінчення обробки ВНФ промили дистильованою водою до нейтрального середовища, висушували на повітрі і визначили показники якості за стандартними методиками [6]. На другій стадії обробки конопляних ВНФ проводили процес варіння целюлози сумішшю мурашиної кислоти і  $H_2O_2$  у співвідношеннях 50:50 об'ємних % за гідромодуля 10:1, температури 100 °С впродовж

60...210 хв. Процес варіння проводили у термостійких конічних колбах, встановлених на водяній бані і з'єднаних зі зворотними холодильниками. Після закінчення варіння целюлозу промили дистильованою водою до нейтральної реакції, висушували на повітрі та визначили показники якості. Хелатування одержаної целюлози проводили розчином трилону Б концентрацією 10 г/л з витратами 10 % від маси а.с.с. впродовж 30 хв. за умов, які взяті на основі проведених попередніх досліджень [6]. Для зниження залишкового вмісту мінеральних речовин і ступеня полімеризації конопляної МКЦ проводили гідроліз целюлози розчинами у співвідношенні 50:50 протягом 120 хв. За гідромодуля 10:1 та температури  $95 \pm 2$  °С. Процес гідролізу проводили у термостійких конічних колбах, встановлених на водяній бані і з'єднаних зі зворотними холодильниками. Після закінчення гідролізу МКЦ промили дистильованою водою до нейтральної реакції, висушували на повітрі рисунок 1 та визначили показники якості за стандартними методиками [6].

В даній роботі було проведено ряд досліджень для встановлення залежностей між складом та механічними властивостями композиту армованого волокнами целюлози, як в'язуче використано поліефірну смолу марки CRYSTIC. Композити наповнені волокнами МКЦ хаотично. Вміст волокон варіювали від 5 до 30 мас.ч %. Зразки під час формування піддавали сушінню за температури від 100 до 180 °С

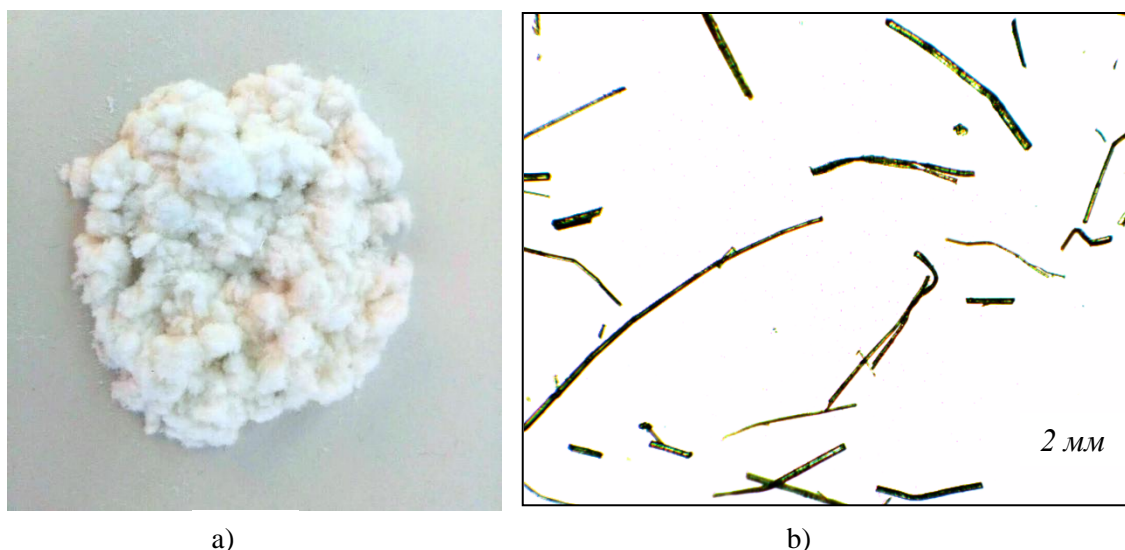


Рис. 1 Загальний вигляд волокон целюлози (а), збільшення  $\times 40$  (б)

Ударну в'язкість визначали за методом Шарпі згідно ГОСТ 4647 за температури  $+20$   $^{\circ}\text{C}$ . Результати дослідження на ударну в'язкість представлені на рисунку 2. Взірці виготовляли без волокон та з волокнами, які розміщені хаотично в матриці полімеру.

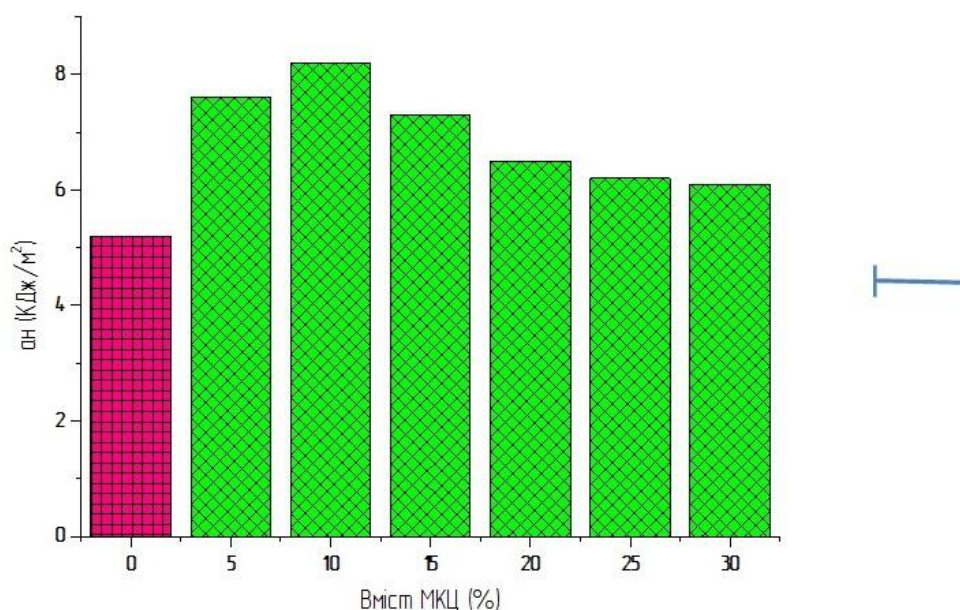


Рис. 2 Залежність ударної в'язкості від ступеня наповнення армуючого волокна МКЦ

Отриманий результат можна пояснити тим, що включення волокон МКЦ сприяють в поглинання енергії під час ударного навантаження, особливо за низького вмісту волокон до 10 мас. ч. %, фактичний приріст становить близько 30% порівняно з матрицею не армованою. Далі спостерігається зниження ударної в'язкості після 20% мас.ч. Можна зробити припущення, що велика кількість доданих волокон МКЦ призводить до утворення більшої кількості пор внаслідок явищ агломерації і поганої дисперсії волокон. Відповідно, підвищується концентрація напружень і швидкість поширення тріщини більш значна у цих композитах. [5].

Проте ударостійкість у композитних зразках з високим ступенем наповнення все ще вища, ніж у полієфірної матриці. Очевидно, що ударна міцність залежить від матеріалу матриці, кількість вмісту МКЦ та міжфазної адгезії. Згідно отриманих результатів можна стверджувати, що за невисокого ступеня наповнення під час розвитку тріщини енергія удару поглинається

переважно матрицею. Тому, якщо міжфазна адгезія хороша, поглинена енергія передається ефективно від матриці до волокон МКЦ. Як наслідок поширення тріщини гальмується і це призводить до високої ударної в'язкості або навпаки. З іншого боку, за високого ступеня наповнення МСС, оскільки здатність матриці для поглинання енергії низька внаслідок низького видовження знижується ударна в'язкість.

Поверхні руйнування композитних зразків досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа JEOL-JSM 5600 (FESEM) з напругою прискорення 10 кВ. Перед аналізом з метою усунення електронних зарядних ефектів поверхні зразків були покриті платиною.

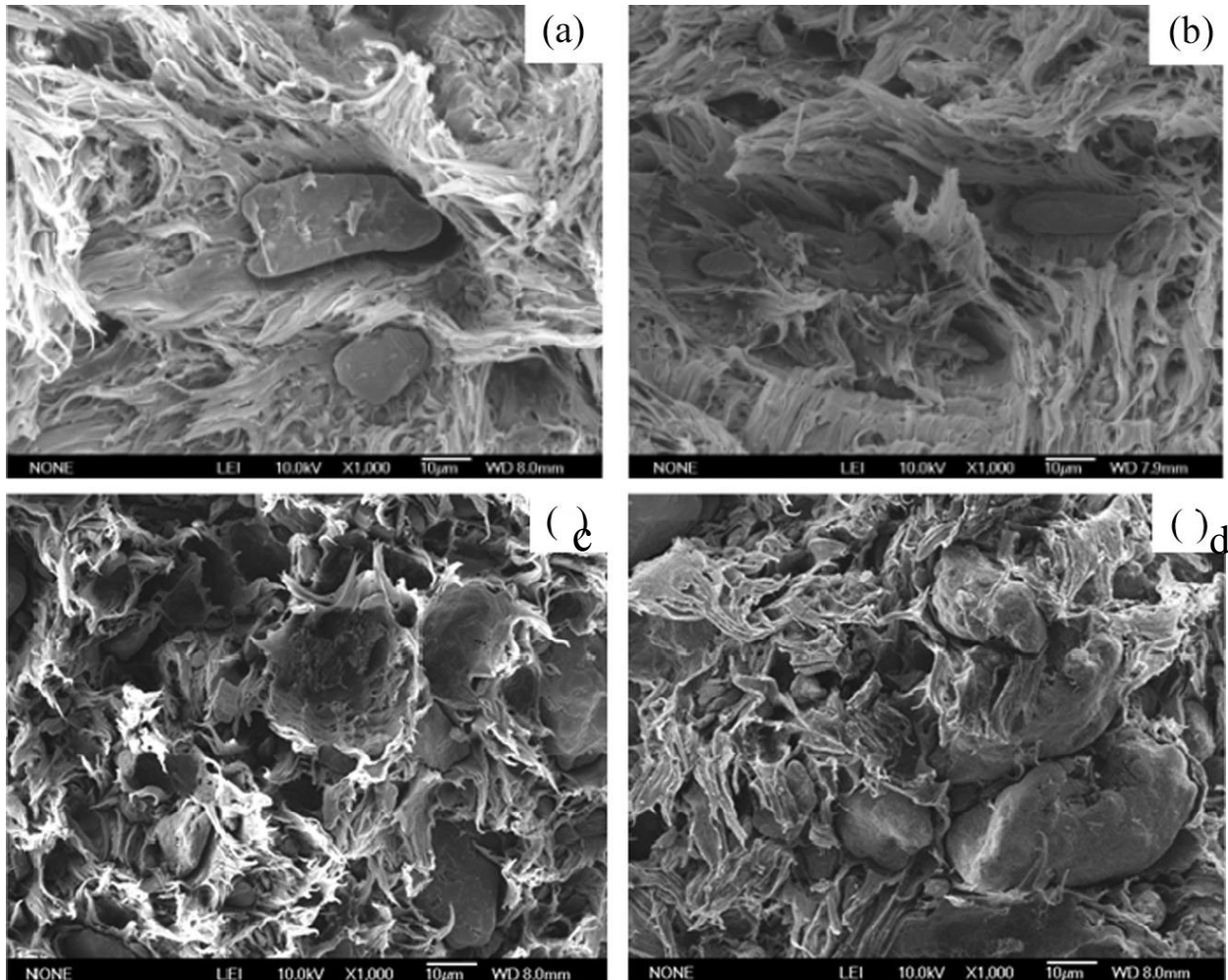


Рис. 4 Мікроструктури поверхонь руйнування композиту наповненого МКЦ : а - 5 % мас.ч.; б - 10 % мас.ч.; с - 25 % мас.ч.; д - 30 % мас.ч.

Мікрофотографії FESEM поверхонь ударного руйнування композитів представлені на рис. 4, як видно за малого наповнення поверхні зламу практично не відрізняються. Для композитів зображених на рис. 4 (с, d) характерні погані міжфазні адгезійні властивості, а також включають утворення великих пустот і висмикування волокон з матриці, практично мало залежить від ступеня наповнення МКЦ (від 5% мас. До 30% мас.). Однак є одна особливість, яка відрізняє поверхню руйнування в низько та високо наповнених композитах, утворення волокнистих структур зменшується зі збільшенням кількості волокна МКЦ. Отже результати свідчать, що для підвищення міжфазної адгезії на поверхні взаємодії волокно-матриця необхідно застосовувати додаткову обробку волокон. Також, ці спостереження підтверджують нашу попередню гіпотезу про те, що за більших ступенів наповнення зростає кількість концентраторів напруження.

**Висновки.** У роботі було розроблено методику отримання волокон мікрористалічної целюлози з луб'яних рослин, вивчено вплив ступеня наповнення МКЦ на ударну в'язкість полімеркомпозиту.

Було встановлено, що збільшення наповнення волокнами МКЦ призводить до погіршення механічних властивостей композитів. Зниження цих властивостей може бути пов'язане з агломерацією волокон МКЦ та міжфазною адгезією.

Композити демонстрували два механізми руйнування: пластичні та квазі-крихкі. Поведінка сильно залежить від кількості наповнювача і адгезійної міцності компонентів. Обидва фактори ініціюють такі ефекти: формування провалів, утворення порожнин та висмикування волокна. Очевидно, що хороша адгезія між волокнами і матрицею дозволить отримати більше ефективну передачу енергії і сприятиме підвищенню властивостей композиту. Відповідно необхідно провести дослідження впливу агентів на покращення міжфазної адгезії.

#### Список використаних джерел:

1. N. Izzati Zulkifli, N. Samat, H. Anuar, N. Zainuddin. Mechanical properties and failure modes of recycled polypropylene/microcrystalline cellulose composites *Materials and Design* №69, p. 114-123, 2015
2. N.P.G. Suardana, Yingjun Piao, Jae Kyoo Lim. Mechanical properties of hemp fibers and hemp/PP composites effects of chemical surface treatment / *Materials Physics and Mechanics* №11, p. 3-9, 2011.
3. A. Etaati, S. Pather, M. Rahman. Ground Hemp Fibers as Filler/Reinforcement for Thermoplastic Biocomposites/ *Hindawi Publishing Corporation Advances in Materials Science and Engineering* №1. p. 24-35, 2015.
4. Z.-Y. Sun, H.-S. Han, and G.-C. Dai, "Mechanical properties of injection-molded natural fiber-reinforced polypropylene composites: formulation and compounding processes," *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 29, no. 5, p. 637–650. 2010.
5. Karmarkar A, Chauhan SS, Modak JM, Chanda M. Mechanical properties of wood – fiber reinforced polypropylene composites: effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group. *Composites Part A*, 38: p.227–233.2007
6. J. Holbery, D. Houston. Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*. Vol. 58, No. 11, pp 80-86, 2006.
7. Z. L. Yan, H. Wang, K. T. Lau et al., "Reinforcement of polypropylene with hemp fibres," *Composites Part B: Engineering*, vol. 46, pp. 221–226, 2013.

#### Рецензенти:

**Шваб'юк Василь Іванович**, доктор технічних наук, професор Луцький НТУ

**Дядюра Константин Олександрович**, доктор технічних наук, проф. завідувач кафедри прикладного матеріалознавства ТКМ, СДУ

Стаття надійшла до редакції 05.05.2019