

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Кваліфікаційна робота

освітній ступінь - бакалавр

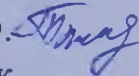
на тему: **«ВПЛИВ МОДИФІКУВАННЯ КОНОПЛЯНОЇ КОСТРИЦІ
ЕПОКСИДОВАНОЮ СОЄВОЮ ОЛІЄЮ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ЕПОКСИУРЕТАНОВИХ КОМПОЗИТІВ»**

Виконав: студент 4-го року навчання,
Спеціальність 102-Хімія

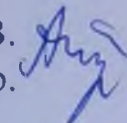
Лета Олексій Олексійович



Науковий керівник: Забава Л.К.
кандидат технічних наук, доцент

Науковий консультант: Самойленко Т.Ф. 
кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник
Рецензент Сімен Спісєнко О.В.

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою « 94 бала (відмінно) »

Секретар ЕК: Мурланова Т.В.
« 12 » червень 2024 р. 

Київ – 2024

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Кваліфікаційна робота

освітній ступінь - бакалавр

на тему: **«ВПЛИВ МОДИФІКУВАННЯ КОНОПЛЯНОЇ КОСТРИЦІ
ЕПОКСИДОВАНОЮ СОЄВОЮ ОЛІЄЮ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ЕПОКСИУРЕТАНОВИХ КОМПОЗИТІВ»**

Виконав: студент 4-го року навчання,
Спеціальність 102-Хімія

Лета Олексій Олексійович

Науковий керівник: Забава Л.К.
кандидат технічних наук, доцент

Науковий консультант: Самойленко Т.Ф.
кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник
Рецензент _____

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою « _____ »

Секретар ЕК: Мурланова Т.В.
« ____ » _____ 2024 р.

Київ – 2024

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	6
1.1. Конопляна костриця як наповнювач для композитів	7
1.2. Хімічний склад і властивості природних волокон як наповнювачів	8
1.3. Вплив хімічних способів модифікування на властивості волокон і полімерних композитів.....	12
1.3.1. Мерсеризація рослинних волокон	13
1.3.2. Обробка рослинних волокон рослинними оліями.....	16
1.4. Епоксиретани як полімерні матриці для композитів	17
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	19
2.1. Матеріали та реагенти, використані для експерименту	19
2.2. Методика модифікування конопляної костриці.....	19
2.2.1. Методика мерсеризації конопляної костриці	20
2.2.2. Методика функціоналізації мерсеризованої костриці епоксидованою соєвою олією.....	20
2.3. Методика синтезу двох типів епоксиретанових матриць з різною епоксидною складовою.....	21
2.4. Методика виготовлення наповнених композитів	22
2.5. Дослідження хімічної структури конопляної костриці методом ІЧ-спектрометрії.....	25
2.6. Дослідження хімічної структури композитів і їх складових методом сканувальної електронної мікроскопії	25
2.7. Дослідження механічних властивостей композитів.....	26

РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.....	27
3.1. Аналіз змін у хімічній структурі мерсеризованої костриці	27
3.2. Вплив обробки епоксидованою соєвою олією на хімічну структуру мерсеризованої костриці.....	30
3.3. Міцність утворених композитів на розрив і згин	33
ВИСНОВКИ	36
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	37

ВСТУП

У сучасному світі більшість полімерних композитних матеріалів виготовляють із синтетичних біонерозкладних матеріалів. Незважаючи на високу міцність і довговічність виробів з полімерних композитів, значною проблемою залишається їх негативний вплив на довкілля через нездатність розкладатися в природі. Тож актуальною є потреба у створенні екологічно безпечних біорозкладних альтернативних матеріалів з фізико-хімічними та механічними властивостями, співставними із синтетичними композитами.

На заміну скловолокна та інших синтетичних волокон у полімерних композитах все частіше науковці пропонують волокнисті наповнювачі рослинного походження як природні біорозкладні матеріали. Так, конопляна костриця як побічний продукт текстильних виробництв завжди доступна в достатку – 80% всієї сировини потрапляє з відходами на полігони, або ж її спалюють. Лише незначну частину її використовують для наповнення бетонних виробів – костробетонів у галузі виробництва будівельних матеріалів.

Використання таких наповнювачів є перспективним для створення екологічно стійких, легких і міцних композитів. Однак, основним недоліком у процесі створення таких композитів є часткова несумісність гідрофільних за своєю природою наповнювачів рослинного походження із гідрофобною полімерною матрицею, зокрема на основі традиційних епоксидних смол.

Для усунення таких недоліків і для поліпшення адгезії природних волокон у композицію полімерної матриці замість синтетичних смол додають виготовлені з рослинної сировини та модифіковані олії, до прикладу епоксидовані. Природні олії, зокрема із сої, у складі полімерних композицій є дуже важливим компонентом, бо вони є відновлюваним ресурсом та екологічно безпечні для довкілля.

Наповнювачі та олії рослинного походження у складі створеного композиту ефективно впливають на утворення щільної структури, а також надають їм високу

пружність і гнучкість. З таких композитів виготовляють листові матеріали для машинобудування, звукоізоляційні матеріали для будівництва, пресують корпуси різних приладів в електроніці.

Оскільки все більше уваги приділяється зменшенню впливу діяльності людини на довкілля, то розробка нових матеріалів – композитів, наповнених конопляною кострицею, на основі матриці з епоксидованої соєвої олії як відновлювальної сировини є надзвичайно актуальною і перспективною.

Окрім того, раціональне використання конопляної костриці є вирішенням проблеми її утилізації як відходів виробництва.

Мета: Встановити вплив хімічного модифікування попередньо мерсеризованої конопляної костриці епоксидованою соєвою олією на механічні властивості епоксиуретанових композитних матеріалів.

Завдання для досягнення мети:

- Проаналізувати результати актуальних досліджень у науковій літературі щодо застосування епоксидованої соєвої олії як модифікатора для рослинних волокон.
- Ознайомитися з процесами хімічного модифікування конопляної костриці методом мерсеризації, а також функціоналізації епоксидованою соєвою олією.
- Дослідити вплив хімічного модифікування епоксидованою соєвою олією рослинного наповнювача на властивості армованих ним композитних матеріалів.
- Дослідити вплив епоксидованої соєвої олії у складі полімерної матриці на механічні властивості композитів.
- Виготовити зразки композитних матеріалів на основі двох полімерних матриць, наповнених конопляною кострицею, немодифікованою і модифікованою.

Об’єкт дослідження: встановлення впливу модифікування частинок конопляної костриці як наповнювача на механічні властивості епоксиуретанових композитів.

Предмет дослідження: функціоналізація конопляної костриці для поліпшення міжфазової адгезії наповнювача до полімерної матриці.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Протягом останніх років спостерігається експоненціальний ріст попиту на використання конопляних волокон як у техніці, так і в різних галузях промисловості. За даними організації ООН із сільськогосподарських і продовольчих проблем – (Food and Agriculture Organization) обсяги виробництва конопляного волокна у світі збільшилися з 50 000 тонн у 2000 році до майже 90 000 тонн у 2005 році [1].

З погляду економіки виробникам важливо виготовляти не лише конопляні волокна, а й очищену конопляну кострицю для продажу на ринках з високою доданою вартістю. Адже з 1 кг виробленого конопляного волокна як побічний продукт одержують конопляну кострицю масою 1,7 кг.

На сьогодні найважливіший ринок збуту конопляної костриці – це сільські господарства, у яких її використовують обсягом 45% як високоякісну підстилку для коней, а для інших тварин і птиці, наприклад, курей – 18%. У сумі це становить 63% від загального обсягу використання конопляної костриці (2010 і 2013 роки).

Конопляна костриця може поглинати стільки вологи, що в чотири рази перевищує її суху масу. Порівняно з іншими матеріалами, вона як підстилка значно довше є ефективною у стайні чи курнику. Після використання конопляна костриця перегниває, перетворюючись на якісний компост.

Новий перспективний ринок – використання конопляної костриці в поєднанні з цементом у виробництві будівельних матеріалів, наприклад, біокомпозитної суміші конопляної костриці – костробетону. З такого матеріалу можна виготовляти виготовляти монолітні чи збірні конструкції (наприклад, конопляну цеглу чи панелі) і будувати стіни, підлоги та дахи. Частка загального обсягу використання конопляної костриці у цій галузі становить 16% [2].

1.1. Конопляна костриця як наповнювач для композитів

Волокна виготовляють із технічних конопель, які на відміну від конопель лікарського призначення мають низький вміст тетрагідроканабіноїдів і є екологічно безпечними для довкілля.

Конопляне волокно завдяки своїм антисептичним, теплоізоляційним, акустичним і механічним властивостям є другим найбільш поширеним натуральним волокном після сизалю [3]. Волокна конопель, що містяться у тканинах стебел міцні та жорсткі, тому утримують рослину у вертикальному стані. Саме завдяки високій міцності та жорсткості конопляні волокна є ефективним матеріалом для армування композитних матеріалів.

Технічні коноплі містять два типи волокон: луб'яних (недеревних) волокон із зовнішньої частини стебла та дерев'янистих серцевинних волокон, що утворюють внутрішню частину стебла і відомі як костриця. Конопляна костриця становить близько 60-80% від маси стебла конопель [4]. З виробленого конопляного волокна масою 1 кг одержують конопляну кострицю масою 1,7 кг як побічний продукт.

Зважаючи на достатні механічні властивості конопляної костриці, раціональним способом її утилізації може бути використання для армування полімерних композитів, призначених для будівельних потреб [5, 6]. Конопляну кострицю вже використовували як наповнювач для таких матриць як глина, крохмаль або цемент, створюючи композитні матеріали для будівельної галузі промисловості [7]. Науковці зі Словаччини виготовляли легкі композити з необробленої та хімічно обробленої подрібненої конопляної костриці на основі двох різних типів цементів [6, 8].

Частинки лігноцелюлози, отримані з подрібненої конопляної костриці, використали як наповнювач для матриці з полівінілового спирту, що дозволило створити композити, здатні частково блокувати ультрафіолетові промені [9]. Результатами дослідження китайських науковців було показано, що попередня

обробка пектиназою та подальша обробка конопляної костриці силаном сприяли утворенню поліпропіленового композиту з поліпшеними механічними характеристиками, зокрема вдалося знизити ступінь набрякання композитного матеріалу [10]. Науковці з Польщі виявили, що внаслідок наповнення пінополіуретанів необробленою конопляною кострицею і просоченою соняшниковою або тунговою оліями підвищується жорсткість і механічна міцність композитів. Також було встановлено позитивний ефект впливу обробки олією наповнювачів на гідрофобність та водостійкість готових виробів – пінополіуретанових матів [5].

1.2. Хімічний склад і властивості природних волокон як наповнювачів

Коноплі, як і льон, джут, кенаф і рамі (китайська трава) класифікують як луб'яні волокна, що містять центральну дерев'янисту серцевину, оточену стеблом. Усередині стебла міститься багато пучків волокон, кожен з яких складається з окремих клітин або ниток. Луб'яним волокнам характерні тонкість і гнучкість, тому їх використовують для виробництва текстилю та мотузок.

Окрім луб'яних, рослинні волокна поділяють ще на листяні – такі як сизаль, абака (банан) і пальма. Листяні волокна мають грубішу структуру порівняно з луб'яними волокнами. Їх використовують переважно для виготовлення мотузок і грубого текстилю, а також непрядених тканих матеріалів. Серед усіх видів листяних волокон найчастіше використовують сизаль – жорстке волокно, яке одержують з рослини агави. Із сезалю виготовляють мати, які використовують для армування композитних матеріалів. Щоб забезпечити оптимальну проникність смоли у волокна, сизаль поєднують із льоном. Перевагою сизалю над луб'яними волокнами у виробництві композитів є менше виражений характерний запах.

Широко відомі також волокна, одержані з насіння рослин – бавовника, бавовняного дерева (капок – тонке шовковисте волокно), кокосу (койра), які використовують у різних галузях промисловості. Найпоширеніше насіннєве

волокно – бавовна, основна сировина у текстильній галузі промисловості для виготовлення ниток і пряжі. Койра, яку одержують з лущиння кокосового горіха, вирізняється грубою текстурою і товщиною, є дуже міцною, а тому придатною для виробництва мотузок, циновок і щіток [11]. Інші насінневі волокна, такі як капок і ваточник, використовують як наповнювачі подушок і матраців [12].

Властивості і характеристики рослинних волокон змінюються залежно від умов їх вирощування. Наприклад, з льону, вирощеного у помірному кліматі, одержують міцні та жорсткі волокна, які можна використовувати в текстильному виробництві для створення тонких ниток. Загалом, більшість луб'яних волокон вирощують у кліматі з відносно високою середньою температурою. Іншим прикладом є джут, який вирізняється довговічністю, міцністю і стійкістю до гниття. Джут широко використовують у виробництві пакувальних матеріалів, зокрема для виготовлення мішків і тюків. А в машинобудуванні використовують полімерні композити, в яких скловолокно замінили на луб'яні волокна [11].

Трьома основними хімічними складовими натуральних волокон є целюлоза, геміцелюлоза і лігнін (рис. 1.1).

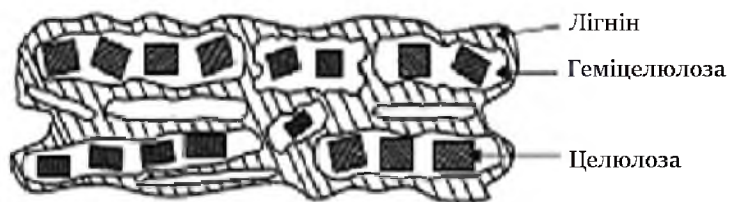


Рис. 1.1. Структура натуральних волокон

Крім цих складових, природні волокна містять пектин, віск та інші водорозчинні компоненти. Залежно від походження, рослинні волокна містять целюлозу, геміцелюлозу та лігнін у різних кількісних відношеннях. Кількісний склад впливає на специфічні механічні властивості волокон.

Найважливішою складовою усіх рослинних волокон є целюлоза – природний полімер, основним елементом якого є макромолекули – ангідроглюкозний блок, що містить три гідроксильні групи ($-\text{OH}$). Ці групи утворюють внутрішньо- та міжмолекулярні водневі зв'язки, а також зв'язуються з гідроксильними групами з вологи повітря. Внаслідок утворення цих зв'язків рослинні волокна мають гідрофільні властивості. Целюлоза відносно стійка до дії окисників.

Геміцелюлоза — інший макрополімер у складі рослинного волокна, що складається з комбінації 5- та 6-членних моносахаридів. Від целюлози геміцелюлоза відрізняється за трьома основними критеріями. По-перше, геміцелюлоза містить кілька різних типів цукрових одиниць, на відміну від целюлози, яка складається лише з 1,4- β -D-глюкопіранози. По-друге, порівняно з лінійним полімером целюлозою, геміцелюлоза є розгалуженим полімером з підвісними бічними групами, що зумовлює її некристалічну природу. По-третє, ступінь полімеризації геміцелюлози становить від 50 до 300, а целюлози – у 10-100 разів вищий [13].

Лігнін – це складний вуглеводневий полімер, що складається з аліфатичних і ароматичних компонентів. Він повністю нерозчинний у більшості розчинників і не розщеплюється на мономерні одиниці. Лігнін є повністю аморфним і гідрофобним за своєю природою, що надає рослинам жорсткості. Вважається, що лігнін є складним тривимірним кополімером з аліфатичних і ароматичних компонентів, і має дуже велику молекулярну масу. У складі лігніну ідентифіковано гідроксильні, метоксильні та карбонільні групи, причому в кожній мономерній ланці є п'ять гідроксильних і п'ять метоксильних груп. Вважається, що структурні одиниці молекули лігніну є похідними 4-гідрокси-3-метоксифенілпропану. Лігнін не розкладається під впливом кислот, але частково розчиняється у лужних розчинах за високих температур, легко окиснюється і конденсується з фенолом [14].

Природні волокна можна розглядати як композити порожнистих целюлозних фібрил, скріплених лігніновою та геміцелюлозною матрицею [15]. Клітинна стінка у волокні не є однорідною мембраною (рис. 1.2) [16]. Кожне волокно має складну, шарувату структуру, що складається з тонкої первинної стінки, яка є першим шаром, що відкладається під час росту клітини і оточує вторинну стінку. Вторинна стінка складається з трьох шарів, де товстий середній шар визначає механічні властивості волокна. Середній шар складається з ряду спіральних намотаних клітинних мікрофібрил, утворених з довголанцюгових молекул целюлози.



Рис. 1.2. Тривимірна схема структури рослинного волокна

Такі мікрофібрили зазвичай мають діаметр близько 10-30 нм і складаються з 30-100 молекул целюлози в конформації подовженого ланцюга, що забезпечує механічну міцність волокна.

Кут між віссю волокна і мікрофібрилами називається мікрофібрилярним кутом. Специфічне просторове розташування ниткоподібних мікріволокон суттєво впливає на їхні механічні властивості. Зазвичай, менші кути між мікрофібрилами впливають на збільшення показників міцності і жорсткості волокна, а більші кути сприяють підвищенню його гнучкості [13]. Треба зазначити, що хімічний склад

волокон і значення кутів між мікрофібрилами варіюють залежно від виду рослини, але можуть відрізнятися і у волокнах одного виду.

Пектини – загальна назва гетерополісахаридів, що надають рослинам гнучкість. Волокна, в яких пектини залишаються у своєму первісному стані, можна використовувати у формі пучків. Такі пучки волокон потребують меншої обробки, проте їм властива менша міцність, порівняно з повністю відокремленими волокнами [17]. Крім того, довжина армувальних волокон значно впливає на міцність і жорсткість композитів, навіть якщо міжфазне зчеплення слабе [18].

Кліматичні умови впливають не лише на стадії росту рослин, а й можуть впливати на стан і якість волокна на різних етапах виробництва. На стадії росту якість волокна залежить від культури вирощування, місця розташування та клімату [19]. Дозрівання рослин сприяє утворенню грубіших волокон через збільшення вмісту вторинної клітинної стінки в стеблі, що ускладнює процес вилучення. На етапі вилучення волокна відбувається процес ретракції – відокремлення волокон від невикористовуваної біомаси. У процесі переробки стебел практичний вихід волокон довжиною 20-200 мм становить 27-30% від загальної маси, а волокон довжиною менше 20 мм – 4-9% [20].

1.3. Вплив хімічних способів модифікування на властивості волокон і полімерних композитів

Внаслідок наявності численних гідроксильних груп у хімічній структурі гідрофільні лігноцелюлозні волокна добре поглинають вологу, а тому міжфазова адгезія до гідрофобних полімерних матриць є слабкою та впливає на механічні властивості композитів, знижуючи їхні показники. Для подолання цієї перешкоди волокна наповнювача попередньо обробляють спеціальними хімічними речовинами, внаслідок чого поліпшується зчеплення волокно-матриця у композиті.

1.3.1. Мерсеризація рослинних волокон

Мерсеризація – це традиційний хімічний метод обробки рослинних волокон лугом для поліпшення їх сумісності з полімерними матрицями. У процесі мерсеризації волокна спочатку занурюють у розчин натрій гідроксиду, потім їх виймають, кілька разів промивають дистильованою водою і за потреби – нейтралізують залишки лугу хлоридною кислотою HCl . Внаслідок мерсеризації волокон у їх складі розчиняється геміцелюлоза, відбувається деестерифікація пектину, частково видаляється лігнін, а також видаляються воски та олії, які покривають зовнішню поверхню клітинної стінки волокна (рис. 1.3) [21]. Метод мерсеризації є ключовим у текстильній промисловості, зокрема для обробки конопляних волокон [22].

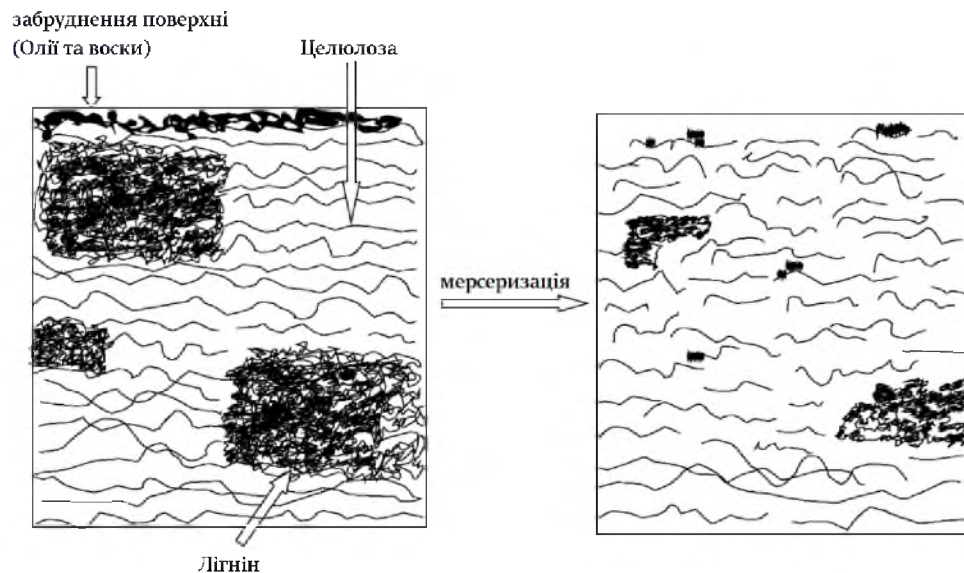


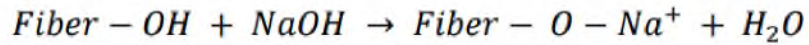
Рис. 1.3. Схема впливу процесу мерсеризації на складники волокна

Типовий процес мерсеризації короткомірних волокон включає стадії:

- нагрівання волокон у водному розчині лугу натрій гідроксиду NaOH ($w = 5\%$) до температури 80°C ;
- витримування волокон за температури 80°C протягом 3-4 год.;

- ретельне кількаразове промивання волокон;
- висушування у вентиляційній печі.

Хімічна взаємодія гідроксильних груп на поверхні рослинного волокна з лугом відбувається за такою схемою [23]:



В обробленому лугом волокні збільшується масова частка аморфної целюлози внаслідок зменшення масової частки полімерних структур целюлози та руйнування водневих зв'язків у структурі сітки волокна [11].

Вплив мерсеризації на ступінь набрякання та наступне перетворення ґратки целюлози на аморфну структуру залежить від розміру радіуса катіона Li^+ , Na^+ , K^+ у структурній одиниці луку (LiOH , NaOH , KOH) та його концентрації в розчині, температурного режиму обробки та його тривалості [21] [24]. Зі всіх катіонів елементів головної підгрупи І групи у таблиці Періодичної системи Na^+ має розмір діаметра, найбільш ефективний для здатності катіонів розширювати найдрібніші пори між площинами кристалічної ґратки і проникати в них, що сприяє досягненню максимального ступеня набрякання волокна (рис 1.4) [25].

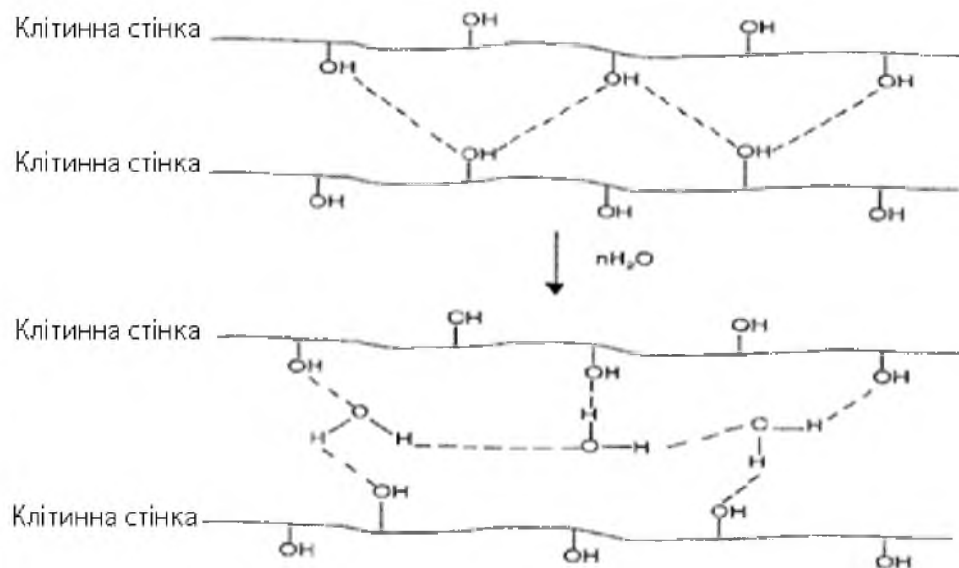


Рис. 1.4. Схематичне зображення процесу набрякання целюлози

Встановлено, що внаслідок мерсеризації змінюється структура та склад поверхні волокна, а діаметр волокна зменшується зі збільшенням концентрації натрій гідроксиду [26]. Важливо зазначити, що з підвищенням концентрації лугу, можлива надмірна деполімеризація целюлози та делігніфікація, внаслідок чого можуть знизитися показники міцності волокон. Індійські науковці підтвердили, що поліестерні композити, армовані волокнами ананасового листа і сизалю, оброблені водним розчином лугу NaOH ($w = 5\%$), мали вищу міцність на розрив та ударну в'язкість порівняно з тими, що оброблені розчином NaOH ($w = 10\%$). Методом сканувальної електронної мікроскопії (SEM) виявлено, що підвищення концентрації NaOH у розчині призводить до деградації структури волокна [27].

Бразильські науковці дослідили вплив обробки волокон піасави лугом на механічні властивості композитів на основі епоксидних смол і виявили підвищення показників механічних властивостей цих композитів на 41% [28]. Австралійські вчені теж дослідили вплив обробки лугом, але волокон кенафу, на механічні властивості епоксидних композитів, наповнених цими волокнами. Результати підтвердили вищу на 36% міцність на розрив композитів, армованих обробленим волокном, порівняно з композитами, армованими необробленим волокном. Підвищення механічних показників пов'язують з поліпшенням поверхневої адгезії волокон внаслідок обробки лугом, що запобігає їх відшаруванню та підвищує пористість [29].

Японські науковці дослідили механічні властивості поліестерних композитів, армованих волокнами з біомаси цукрової тростини, до обробки лугом і після мерсеризації. Для обробки використовували розчини лугу з масовими частками $w = 1\%$, $w = 3\%$ та $w = 5\%$ NaOH. Показники механічних властивостей композитів, армованих волокнами з цукрової тростини, обробленими розчином NaOH ($w = 1\%$), підвищилися: міцність на розрив – на 13%, міцність на згин – на 14%, а ударостійкість – на 30% [30].

Опубліковано результати досліджень, що свідчать про підвищення показників міцності поліетиленових композитів, наповнених мерсеризованими конопляними волокнами на 8% і полі(молочнокислих) композитів, наповнених мерсеризованим коротким сизалевим волокном на 9%, порівняно з композитами з немодифікованими наповнювачами [31, 32].

За результатами дослідження китайських науковців показники міцності на розрив і відносного подовження при розриві епоксидних композитів, наповнених волокнами бамбукової целюлози, обробленими розчином лугу NaOH, збільшилися на 34% та 31%, відповідно, порівняно з показниками композитів, наповнених немодифікованими волокнами [33].

1.3.2. Обробка рослинних волокон рослинними оліями

Основу рослинних олій становлять тригліцериди – естери гліцеролу та трьох жирних кислот. Обробка наповнювача рослинними оліями сприяє поліпшенню механічних і термічних властивостей волокон. Просочення полягає в зануренні волокон, наприклад, у соняшникову або тунгову олію, з подальшим вакуумним обробленням для забезпечення повного проникнення олії через поверхню у пористу структуру наповнювача. Насамкінець волокна висушують для закріплення олії всередині структури волокна.

Такий процес обробки волокон рослинними оліями має кілька переваг. По-перше, просочені оліями волокна стають стійкішими до вбирання вологи, що значно зменшує можливість проникнення води в композитний матеріал. По-друге, олії, що заповнюють пори волокон, створюють додаткові зв'язки між полімерною матрицею та волокнами, підвищуючи механічну міцність композиту. По-третє, просочені волокна внаслідок зменшення швидкості деградації під дією високих температур мають вищі показники термічної стабільності. Олії, такі як тунгова, можуть зменшувати швидкість виділення тепла та диму під час горіння, що сприяє підвищенню вогнестійкості композитів.

Більшість жирних кислот у рослинних оліях мають ненасичений характер, що робить їх придатними для багатьох типів хімічного модифікування, таких як епоксидування, ацилювання або малеїнізація. Внаслідок модифікування у хімічному складі рослинних олій з'являються функціональні групи, здатні реагувати з гідроксильними групами на поверхні рослинних волокон або з хімічними компонентами полімерних матриць.

У процесі ацилювання та малеїнізації в оліях з'являються естерні або ангідридні групи, які можуть брати участь у вільно-радикальній полімеризації або реагувати з вільними гідроксильними групами природних волокон. Внаслідок таких хімічних взаємодій утворюються мережі ковалентних зв'язків між волокном і матрицею, зменшуючи можливість проникнення води та поліпшуючи механічну міцність і термічну стабільність армованих композитів.

У разі обробки волокон епоксидованою соєвою олією замість ковалентних зв'язків утворюються нековалентні водневі зв'язки між гідроксильними групами волокон і естерними чи епоксидними групами модифікатора. Крім того, епоксидні групи епоксидованої соєвої олії на поверхні волокна можуть реагувати ще й з функціональними групами полімерної матриці, поліпшуючи їх взаємодію на межі поділу фаз в композиті [34].

1.4. Епоксиуретани як полімерні матриці для композитів

Епоксиуретани – унікальний клас полімерів, який поєднує властивості, особливості і переваги епоксидних смол і поліуретанів. Цей полімер утворюється внаслідок введення уретанових груп у структуру епоксидної смоли, внаслідок чого утворюється матеріал з хімічною стійкістю і механічною міцністю епоксидних смол разом із гнучкістю й ударною в'язкістю, притаманними поліуретанам. Таке модифікування сприяє створенню універсального полімеру з вдосконаленими властивостями, який можна адаптувати до застосувань у різних галузях, особливо

там, де традиційні матеріали можуть не відповідати вимогам балансу між еластичністю і довговічністю [35].

Епоксиретани використовують у виробництві армованих композитних матеріалів як полімерні матриці, що надають композитам міцність і хімічну стійкість внаслідок поліпшення міжфазової адгезії. Композити на основі епоксиретанів є міцними, гнучкими та стійкими до ударів, перевершуючи за показниками утворені на основі традиційних епоксидних матриць. А головне – вони є довговічними, зберігають властивості стабільними у процесі тривалої експлуатації у жорстких умовах, і саме тому задовольняють вимоги та потреби аерокосмічної, автомобільної та судноплавної галузей промисловості.

Перспективним є застосування епоксиретанових полімерів, бо в процесі тверднення композитних матеріалів можуть утворюватися ковалентні зв'язки між ізоціанатними групами полімеру та гідроксильними групами рослинних наповнювачів. Як наслідок – міжфазова адгезія волокон з полімерною матрицею може бути посилена без додавання допоміжних сполучних агентів. Ефект такої безпосередньої взаємодії було підтверджено на прикладі поліуретанів, наповнених рослинними волокнами [36, 37].

Ефективним внеском у розвиток напрямку створення екологічно безпечних для довкілля біорозкладних композитів є результати досліджень науковців Інституту хімії високомолекулярних сполук стосовно композитів, наповнених конопляною кострицею, з епоксиретановою матрицею, в якій синтетичну епоксидну смолу замінили на природну епоксидовану соєву олію (ЕСО) [38]. Цю олію виготовляють з рослинної сировини, яка є відновлюваним ресурсом, до хімічного складу якої вводять епоксигрупи.

Отже, зважаючи на результати попередніх досліджень українських науковців для досягнення мети важливо дослідити вплив мерсеризації поверхні конопляної костриці як наповнювача, подальшої її функціоналізації епоксидованою соєвою олією, а також вмісту епоксидованої соєвої олії в полімерній матриці на механічні властивості композитів.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Матеріали та реагенти, використані для експерименту

Для синтезу композитів було використано такі матеріали та реагенти:

- Конопляна костриця (КК), подрібнена на частинки розміром 0,05 – 5,0 мм, отримана з ненаркотичних видів конопель, надана Інститутом луб'яних культур Національної академії аграрних наук України.

- Поліізоціанат (ПІЦ) марки «Lupranat M 20S» IsoPMDI 92140 — суміш ізомерів дифенілметандіізоціанату й олігомерних сполук, масова частка ізоціанатних груп ($w = 30,0\%$, $\rho = 1,2446 \text{ г/см}^3$), (BASF Polyurethanes GmbH, Німеччина).

- Рицинова олія (РО), Oleum Ricini, $\rho = 0,955 \text{ г/см}^3$, гідроксильне число – 150, (Фітофарм, Україна).

- Епоксидна смола марки DER-331 (аналог ЕД-20), $M_E = 390 \text{ г/моль-екв}$, вміст епоксидних груп – 19,8%, вміст гідроксильних груп – 1,9%, (Dow Chemicals, Німеччина).

- Епоксидована соєва олія (ЕСО), $M_E = 250 \text{ г/моль-екв}$, вміст епоксидних груп – 6,1%, (Sigma-Aldrich, США).

- Натрій силікат (НС), водний розчин солі натрій силікату, силікатний модуль – 2,9-3,0; вміст вільної води – 56,0%, (Дніпросклосервіс, Україна).

- Натрій гідроксид (NaOH), (Chempol, Чехія).

- Хлоридна кислота (HCl), ч.д.а, (Chempol, Чехія).

2.2. Методика модифікування конопляної костриці

Для досягнення мети дослідження було використано два методи модифікування конопляної костриці – мерсеризація та функціоналізація епоксидованою соєвою олією. Загальну схему процесу модифікування та умови здійснення обробки волокон зображено на рис. 2.1.



Рис. 2.1. Схема процесу модифікування конопляної костриці

Спочатку конопляну кострицю добре промили водою і висушували у сушильній шафі за температури 80°C протягом 4 год. до сталої ваги. Висушену конопляну кострицю подрібнили та, пропускаючи через сито з розмірами отворів від 0,05 до 5,0 мм, фракціонували шматочки потрібного розміру.

2.2.1. Методика мерсеризації конопляної костриці

Для мерсеризації конопляної костриці подрібнені часточки протягом 24 год. витримували у водному розчині натрій гідроксиду NaOH ($w = 5\%$) за температури $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Частинки наповнювача відфільтрували, промили водою, підкисленою хлоридною кислотою HCl для нейтралізації залишків лугу, та сушили в сушильній шафі за температури 80°C протягом 8 год.

2.2.2. Методика функціоналізації мерсеризованої костриці епоксидованою соєвою олією

Для функціоналізації конопляну кострицю занурили в підготовлений розчин епоксидованої соєвої олії в ацетоні ($w = 3\%$) і протягом 3 год. ретельно перемішували за температури $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Відфільтрували та сушили в сушильній шафі за температури 80°C до сталої ваги.

2.3. Методика синтезу двох типів епоксиретанових матриць з різною епоксидною складовою

Для синтезу епоксиретанового зв'язувача використали такі компоненти: поліізоціанат, епоксидовану соєву олію, рицинову олію (яка містить гідроксильні групи, що реагують з ізоціанатними групами), структурні формули яких зображено на рис. 2.2 – 2.4, а також натрій силікат для підвищення атмосферостійкості і термостійкості наповнених композитів.

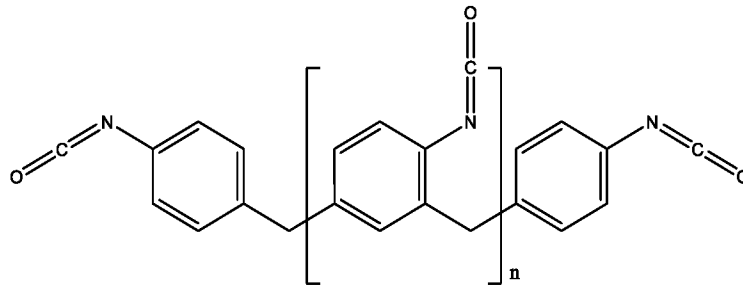


Рис. 2.2. Структурна формула поліізоціанату

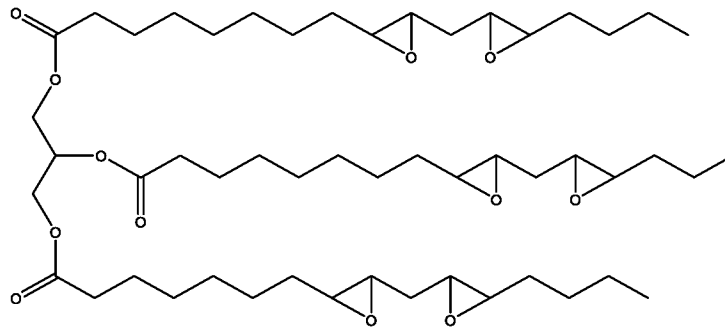


Рис. 2.3. Структурна формула епоксидованої соєвої олії

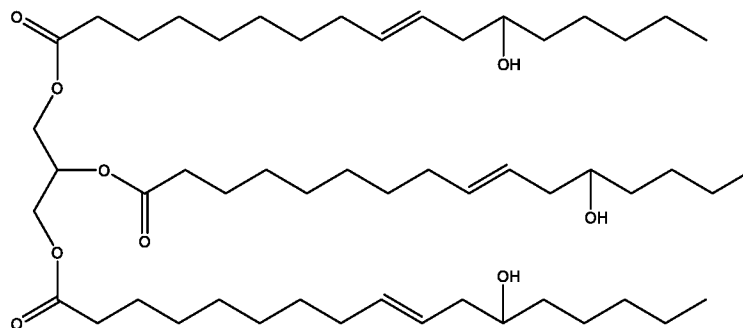


Рис. 2.4. Структурна формула рицинової олії

Компоненти ретельно змішували для досягнення відношення ізоціанатних і гідроксильних груп (включно з гідроксильними групами, утвореними в розчині внаслідок гідролізу натрій силікату) $-NCO : -OH = 3 : 1$, що вважається необхідним для подальших реакцій з гідроксильними групами конопляної костриці під час формування полімерного композитного матеріалу.

Полімерні матриці синтезували за три стадії:

- приготували форполімер – макроізоціанат з поліізоціанату і рицинової олії у відношенні 80 : 20 і нагрівали до температури $60 \pm 2^\circ\text{C}$ впродовж 30 хвилин, щоб досягнути утворення теоретично обчисленої кількості ізоціанатних груп;
- в утворений макроізоціанат додали епоксидовану соєву олію і перемішували із швидкістю 900 об/хв протягом 3 хв. за температури $20 \pm 2^\circ\text{C}$;
- в суміш додали розчин натрій силікату і перемішували її із швидкістю 900 – 1000 об/хв протягом 3 хв. за температури $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Для порівняння було створено матрицю на основі синтетичної епоксидної смоли марки ЕД-20.

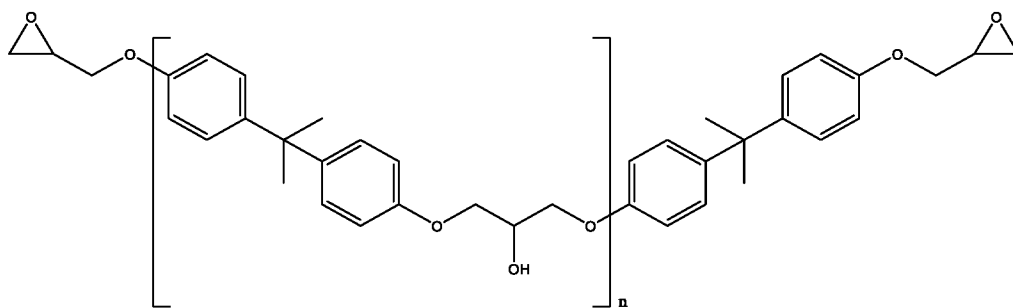


Рис. 2.5. Структурна формула епоксидної смоли ЕД-20

На другій стадії синтезу полімерні матриці епоксидну смолу марки ЕД-20. додали в макроізоціанат замість епоксидованої соєвої олії.

2.4. Методика виготовлення наповнених композитів

Згідно зі схемою, представленою на рис. рис. 2.6, було виготовлено 6 серій зразків композитів, що відрізняються за своїм складом, наведеним у табл. 2.1.

Усі шість серій композитних матеріалів виготовили пресуванням у сталевих формах суміші конопляної костриці та полімерної композиції у відношенні 60 : 40 згідно із встановленими параметрами технологічного режиму:

- температура – 140°C;
- тиск – 10 МПа;
- час пресування – 30 хв.

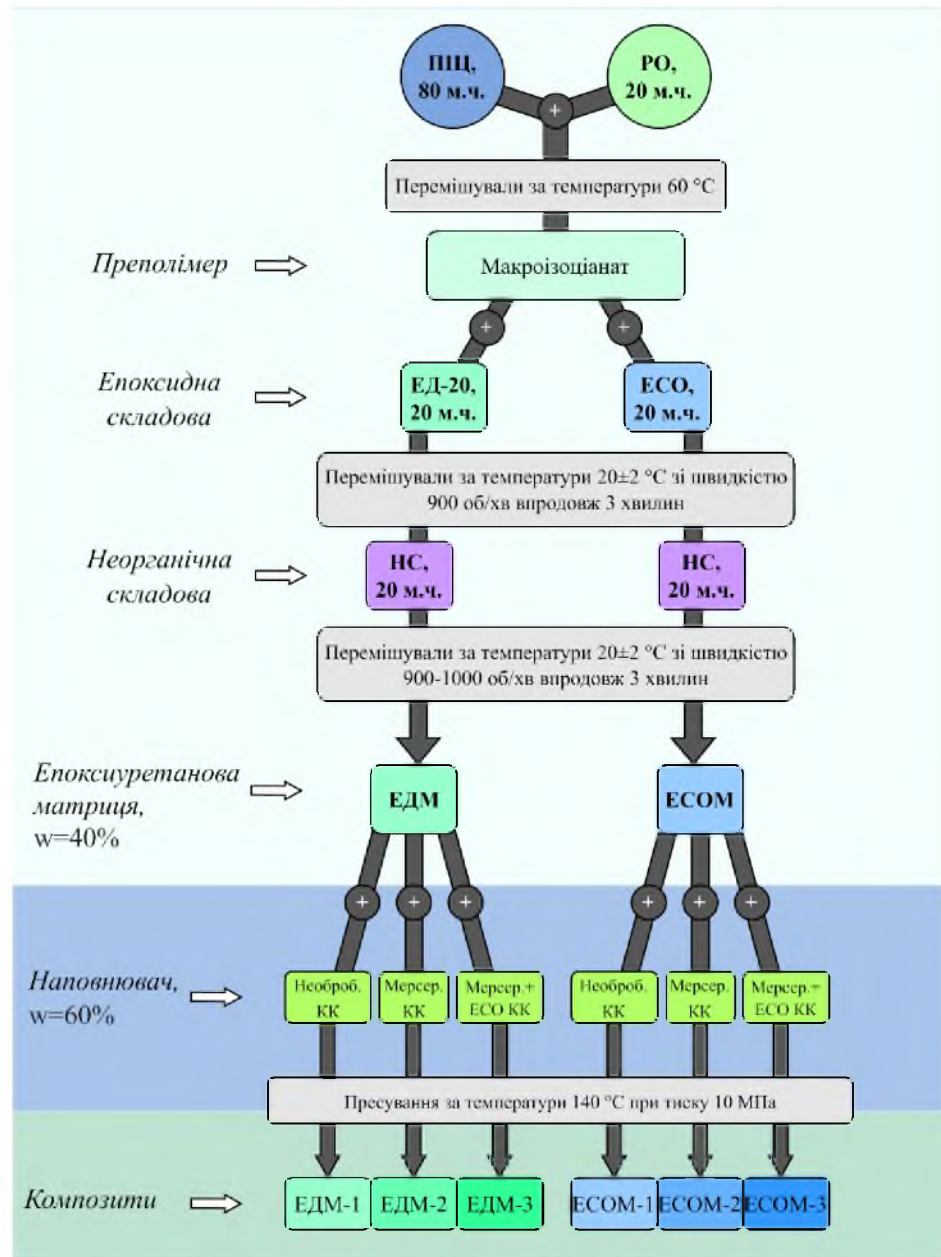


Рис. 2.6. Схема синтезу епоксиретанових полімерних матриць

Таблиця 2.1. Склад виготовлених зразків композитних матеріалів

№	Конопляна костриця			Масові частки складових полімерної матриці, $\Sigma = 40\%$				
	Немодифікована	Мерсеризована	Мерсеризована, оброблена ЕСО	МДІ, $\Sigma = 80$ м.ч.		НС	ЕД-20	ЕСО
				ППЦ	РО			
ЕДМ-1	60%	-	-	80%	20%	20	20	-
ЕДМ-2		60%		80%	20%	20	20	-
ЕДМ-3	-	-	60%	80%	20%	20	20	-
ЕСОМ-1	60%	-	-	80%	20%	20	-	20
ЕСОМ-2	-	60%	-	80%	20%	20	-	20
ЕСОМ-3	-	-	60%	80%	20%	20	-	20

НС – натрій силікат

ЕД-20 – епоксидна смола марки ЕД-20

ЕСО – епоксидована соєва олія

МДІ – макроізоціанат

ППЦ – поліізоціанат

РО – рицинова олія

2.5. Дослідження хімічної структури конопляної костриці методом ІЧ-спектроскопії

Для дослідження хімічної структури композитів і їх складових було використано метод ІЧ-спектроскопії, що ґрунтується на поглинанні інфрачервоних променів зразком досліджуваного матеріалу. Одержаний спектр відображає молекулярне поглинання і пропускання інфрачервоних хвиль, створюючи унікальний "відбиток" молекулярної структури зразка. Як немає двох однакових відбитків пальців, так і жодні дві унікальні молекулярні структури не утворюють однаковий ІЧ-спектр. Саме тому метод ІЧ-спектроскопії є корисним і ефективним для дослідження та аналізу різних видів матеріалів.

Метод ІЧ-спектроскопії з перетворенням Фур'є був розроблений для вирішення технологічних обмежень дисперсійних приладів, основним з яких був повільний процес сканування. Крім того, виникла потреба у методі, що дав змогу вимірювати всі ІЧ-частоти одночасно, а не окремо. Це завдання було вирішене застосуванням інтерферометра – простого оптичного пристрою, який генерував унікальний тип сигналу із "закодованими" ІЧ-частотами. Вимірювання сигналу займало лише кілька секунд і значно скоротило час аналізу зразка [39].

Інфрачервоний спектрометр складається з джерела безперервного інфрачервоного випромінювання, пристрою для розділення випромінювання на його складові з різними довжинами хвиль і детектора для їх реєстрації.

Для дослідження були виготовлені зразки з попередньо перемеленої конопляної костриці, спресованої з KBr у вигляді таблеток.

Сpektри реєстрували на ІЧ-спектроскопі "Tensor 37" (Brucker Optics, Німеччина) із системою температурного контролю в діапазоні частот від 500 до 4000 cm^{-1} , за кімнатної температури.

2.6. Дослідження хімічної структури композитів і їх складових методом сканувальної електронної мікроскопії

Метод сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) використовують для дослідження структури поверхні матеріалів органічного та неорганічного

походження. Сканувальний електронний мікроскоп є основним приладом, здатним отримати детальне зображення частинки з високою якістю і просторовою роздільною здатністю 1 нм.

У процесі дослідження використовують сканувальні електронні мікроскопи високого вакууму, які оснащені електронною гарматою для генерації і збудження електронів. Збуджені електрони утворюють пучок, що опромінює поверхню досліджуваного зразка, формуючи прямокутний растр. Вторинні та відбиті електрони, згенеровані в результаті цього впливу, реєструються детектором електронів, перетворюючись на зображення досліджуваної поверхні, яке відображається на дисплеї [40].

Незважаючи на те, що метод СЕМ використовують лише для візуалізації поверхні матеріалу без інформації про внутрішню будову, він є потужним і ефективним. Цей метод можна використовувати для характеристики кристалографічних, магнітних і електричних властивостей зразка, а також для визначення морфологічних змін частинок після модифікування поверхні зразка іншими молекулами [41, 42].

Структуру поверхні конопляної костриці необробленої та мерсеризованої досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопа JEOL NeoScope YCM-5000, Японія.

2.7. Дослідження механічних властивостей композитів

Для механічних випробувань зразків композитів було використано розривну машину РМ-30 з набором затискачів, необхідних для визначення міцності на розрив згідно з методикою ISO 527-2:2012, а також міцності на згин згідно зі стандартом ASTM D790-17.

РОЗДІЛ 3

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1. Аналіз змін у хімічній структурі мерсеризованої конопляної костриці

Порівнюючи ІЧ спектри (рис. 3.1) немодифікованої та мерсеризованої конопляної костриці, було виявлено зміни в хімічній структурі. Основні смуги поглинання ІЧ-променів, які відповідають хімічним зв'язкам між атомами елементів у структурі волокон, зазначено в таблиці 3.1.

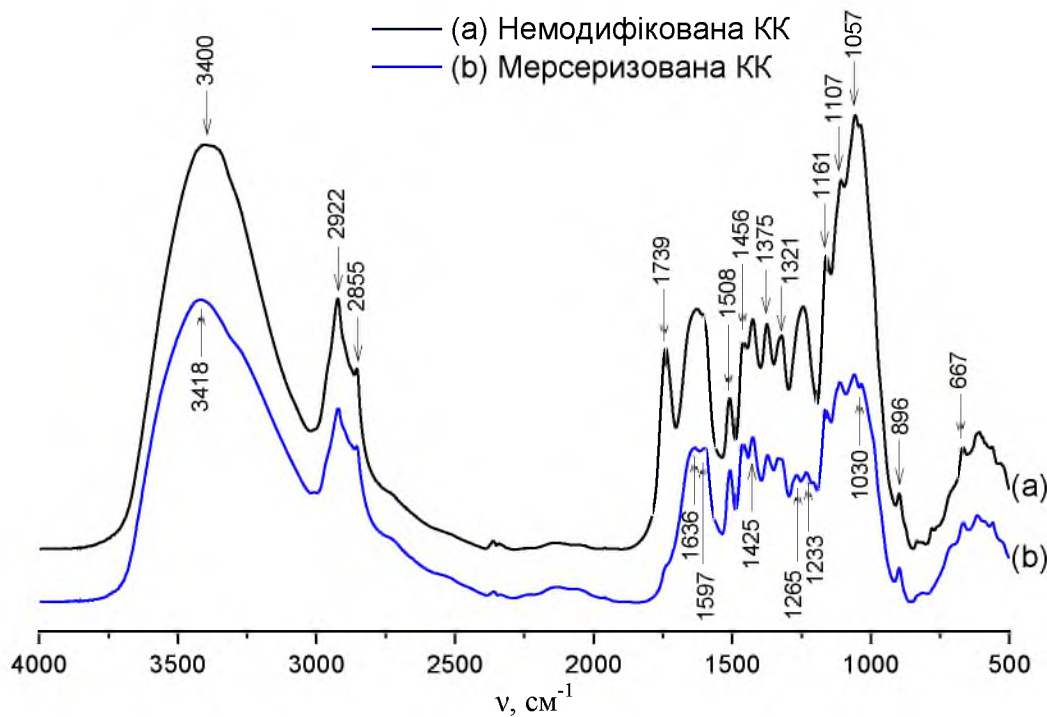


Рис. 3.1. ІЧ-спектри немодифікованої та мерсеризованої конопляної костриці

На ІЧ-спектрі мерсеризованої конопляної костриці є широка смуга поглинання ($3100\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$), пов'язана з деформаційними коливаннями гідроксильних груп, нижча інтенсивність смуги вказує на зменшення їх кількості внаслідок розчинення геміцелюлоз – тенденція, яку спостерігали й інші дослідники [31, 43, 44]. Водночас, максимум цього піку поглинання в зразку обробленій лугом конопляної костриці зміщується у бік більших значень

хвильових чисел, порівняно з необробленим наповнювачем, що свідчить про наявність меншої кількості водневих зв'язків у структурі волокна мерсеризованої конопляної костриці.

Таблиця 3.1. Смуги поглинання ІЧ-спектру конопляної костриці

Хвильове число (см^{-1})	Тип коливання	Джерело
3400	ν OH	полісахариди
2922	ν CH	целюлоза, геміцелюлози
2855	ν (сим.) C–H	полісахариди
1739	ν C=O	геміцелюлози
1636	ν OH (вода)	целюлоза
1597	δ C=C (ароматичне)	лігнін
1508	ν (сим.) C=C (ароматичне)	лігнін
1456	δ CH ₂	лігнін
1425	δ (сим.) CH ₂	целюлоза
1375	δ CH	целюлоза
1321	δ CH ₂	целюлоза
1265	ν CO	лігнін
1233	ν C-O (ацетильні групи)	лігнін
1161	ν (асим.) C–O–C	целюлоза
1107	ν C-O-C	целюлоза
1057	ν C-O-CH ₃ або C-O-C	лігнін, полісахариди
1030	ν C–C, C–OH, C–H (кільце та бічні групи)	геміцелюлози, пектин
896	δ β -глікозидних зв'язків	полісахариди
667	δ COOH	полісахариди

На ІЧ-спектрі інтенсивність смуг коливань зв'язку С-Н із значеннями хвильових чисел 2920 і 2850 см^{-1} зменшується внаслідок мерсеризації волокон костриці [45]. Зникає пік із значенням хвильового числа 1739 см^{-1} , пов'язаний з деформаційними коливаннями С=О, які згідно з літературними даними характерні для карбонільних і ацетильних груп карбонових кислот і естерів [43, 44, 46]. Смука поглинання із значеннями хвильових чисел у діапазоні 1550-1700 см^{-1} змінюється із синглетної на дублетну, з піками із значенням хвильового числа 1636 см^{-1} кристалізаційної та адсорбованої целюлозою води з повітря та із значенням хвильового числа 1597 см^{-1} , що відповідає зв'язку С=С в ароматичному лігніні. Одержані результати узгоджуються і підтверджуються результатами дослідження мерсеризованої конопляної костриці та волокон льону, опублікованими словацькими та китайськими науковцями [47, 48]. У наведених ІЧ-спектрах є також інші піки із значеннями хвильових чисел 1508 і 1456 см^{-1} , які підтверджують наявність в мерсеризованому наповнювачі лігнінових структур. Цей факт відповідає результатам досліджень словацьких науковців про те, що під час мерсеризації конопляної костриці неможливо видалити весь лігнін [43, 49]. Зниження інтенсивності коливань груп С-О у лігніні, які виникають у вигляді дублету із значеннями хвильових чисел 1265 та 1233 см^{-1} , свідчать про зменшення кількості лігніну в структурі мерсеризованих волокон, що також було встановлено китайськими дослідниками у структурі бамбукових волокон [50].

Інтенсивність широкої смуги поглинання в діапазоні хвильових чисел 1000-1200 см^{-1} , що відповідає коливанням зв'язків СО, О-С-О та СН, значно слабшає, що свідчить про деетерифікацію пектину, а також про часткове видалення лігніну та майже повне розчинення геміцелюлоз в обробленій лугом конопляній костриці. Отримані результати узгоджуються з даними стосовно різних видів волокон – конопель, льону, пальми, опублікованими науковцями з різних країн [43, 46, 48, 51].

Структуру поверхні наповнювача після мерсеризації було проаналізовано за допомогою методу СЕМ. Мікрофотографії необробленої та обробленої лугом конопляної костриці представлено на рис. 3.2.

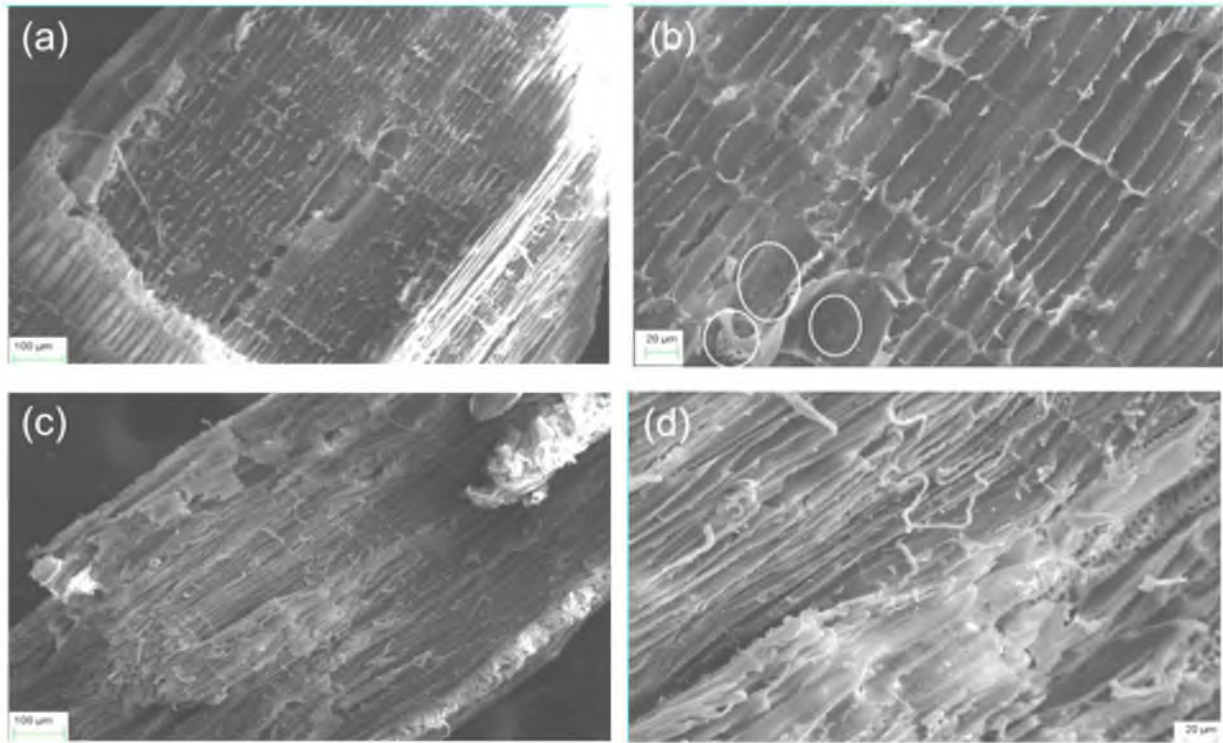


Рис. 3.2. СЕМ-мікрофотографії (а, б) немодифікованої та (в, г) мерсеризованої конопляної костриці

На мікрофотографіях (а, б) видно, що поверхня необробленої конопляної костриці є жорсткою, з наявністю проміжків і порожнеч, позначених кружечками. Водночас волокна мерсеризованої конопляної костриці на мікрофотографіях (в, г) мають більш розвинену поверхню. Вимивання нецелюлозних домішок, таких як лігнін, віск і пектин, сприяє перегрупуванню фібрил у більш щільне пакування. Американські та канадські науковці вважають, що подібні зміни сприяють появі додаткових ділянок механічного зчеплення та поліпшенню адгезії наповнювача до матриці [21].

3.2. Вплив обробки епоксидованою соєвою олією на хімічну структуру мерсеризованої костриці

На ІЧ-спектрі (рис. 3.3) пік із значенням хвильового числа 3417 см^{-1} , що відповідає деформаційним коливанням гідроксильних груп у попередньо

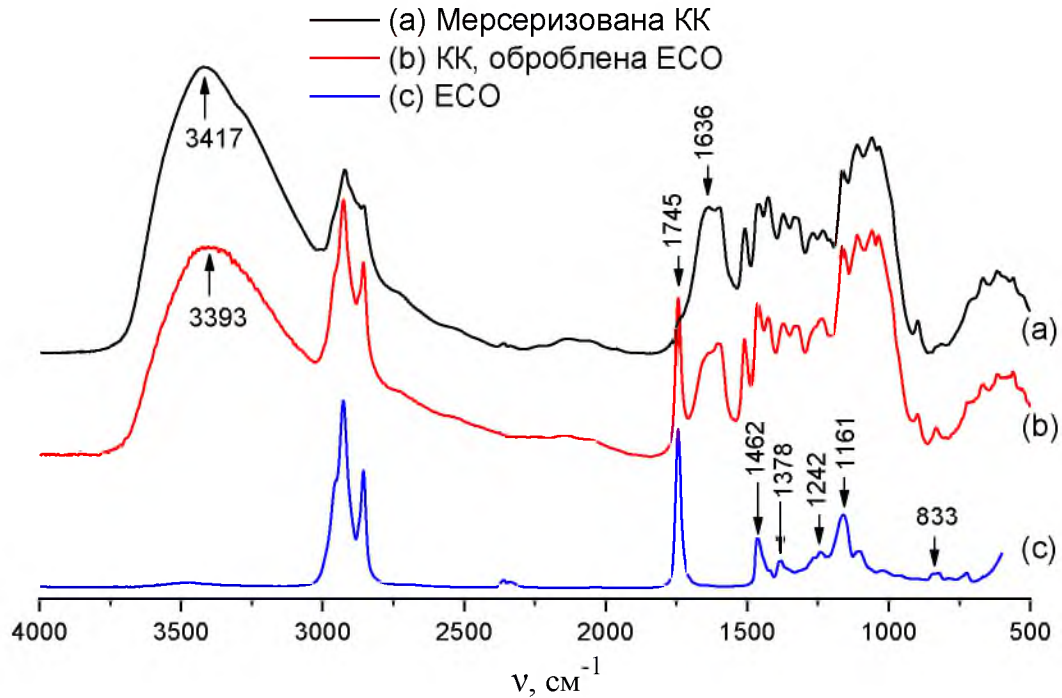


Рис. 3.3. ІЧ-спектри епоксидованої соєвої олії, немодифікованої та обробленої епоксидованою соєвою олією конопляної костриці

мерсеризованій конопляній костриці, зміщено до значенням хвильового числа 3393 cm^{-1} у зразку з конопляною кострицею після обробки епоксидованою соєвою олією, що свідчить про утворення водневих зв'язків між ОН-групами целюлози та полярними компонентами епоксидованої соєвої олії. Інтенсивність цього піку зменшується разом зі зменшенням смуги із значенням хвильового числа 1636 cm^{-1} , пов'язаної з поглинутою водою, що свідчить про те, що модифікована костриця утримує менше вологи, ніж не модифікована [49].

У спектрі функціоналізованої конопляної костриці виявлено смуги поглинання, характерні епоксидованій соєвій олії: деформаційні коливання зв'язків в естерних групах $\text{C}=\text{O}$ зі значенням хвильового числа 1745 cm^{-1} , симетричні коливання зв'язків групи $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ зі значеннями хвильових чисел 1462 і 1378 cm^{-1} , а також асиметричні коливання розтягування групи $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ із значеннями хвильових чисел 1161 і 1103 cm^{-1} . Зафіксовано сигнали, що свідчать про коливання

оксиранового кільця на поверхні обробленої олією конопляної костриці: пік зі значенням хвильового числа 1242 см^{-1} залишається незмінним. А широка смуга у спектрі епоксидованої соєвої олії зі значенням хвильового числа 833 см^{-1} дещо змінює форму у спектрі костриці обробленої ЕСО, що свідчить про функціоналізацію поверхні волокна. Подібні результати отримали турецькі науковці, досліджуючи вплив ЕСО у процесі полімеризації на структуру матриці [52].

Зміни хімічної будови поверхні волокна, пов'язані з її функціоналізацією, можуть бути наслідком утворення водневих зв'язків між епоксидними групами епоксидованої соєвої олії та гідроксильними групами компонентів конопляної костриці. Можливе утворення нековалентних водневих зв'язків між гідроксильними групами конопляної костриці та естерними або епоксидними групами модифікатора, схематично зображено на рис. 3.4.

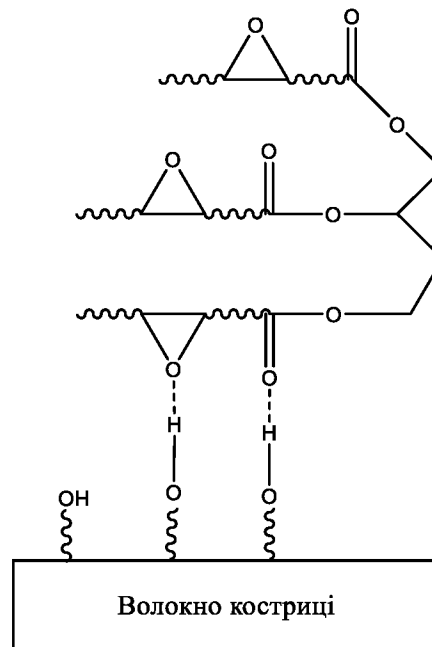


Рис. 3.4. Схема взаємодії епоксидованої соєвої олії з конопляною кострицею

У спектрі функціоналізованої конопляної костриці нові піки не з'являються, що свідчить про відсутність ковалентних зв'язків між епоксидними групами епоксидованої соєвої олії і поверхнею волокна. Проте, епоксидні групи

епоксидованої соєвої олії можуть реагувати з уретановими групами матриці з утворенням ковалентних зв'язків, посилюючи міжфазову взаємодію в композиті.

3.3. Міцність утворених композитів на розрив і згин

Результати випробування зразків композитів на міцність на згин та на розрив наведено на рис. 3.6 та 3.7.

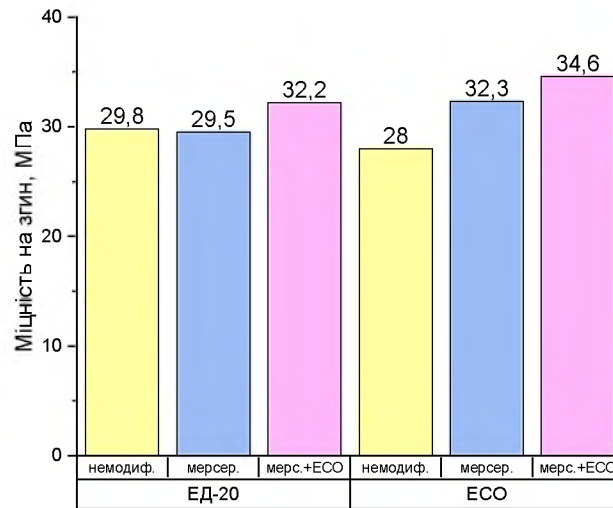


Рис. 3.6. Міцність композитних матеріалів на згин

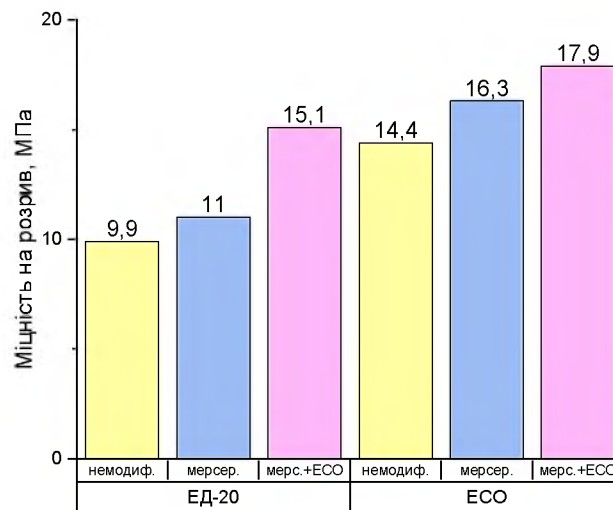


Рис. 3.7. Міцність композитних матеріалів на розрив

За результатами виконаного дослідження встановлено, що показники міцності на розрив і міцності на згин композитів на основі матриць з епоксидованою соєвою олією є вищими, ніж композитів з ЕД-20 як епоксидною складовою епоксиуретанової матриці. Природна епоксидована соєва олія сприяє підвищеній молекулярній рухливості й еластичності полімерної матриці, порівняно із синтетичною епоксидною смолою марки ЕД-20.

Також виявлено, що показники міцності композитів з мерсеризованим наповнювачем нижчі, ніж композитів з функціоналізованим наповнювачем, але вищі, ніж композитів з немодифікованою конопляною кострицею, зокрема, міцність на розрив вища до 13,2%, а міцність на згин вища до 15,4%. Такі результати зазвичай пояснюють ліпшою змочуваністю наповнювача внаслідок збільшення питомої площі поверхні волокон після мерсеризації [31].

Найміцнішими виявилися композити, наповнені кострицею з функціоналізованою поверхнею, їхня міцність на розрив вища до 53%, а міцність на згин – до 23,5%, порівняно з композитами з немодифікованою конопляною кострицею. Ці результати підтверджують наявність інтенсивної взаємодії між матрицею і наповнювачем – функціоналізованою конопляною кострицею. Такий ефект є наслідком впливу кількох факторів. По-перше, обробка органічними сполуками блокує поверхневі гідроксильні групи та зменшує гідрофільність конопляної костриці, що сприяє його сумісності з полімерними матрицями та змочуванню ними волокон. По-друге, модифікатори сприяють утворенню додаткових хімічних зв'язків між наповнювачем і полімером. Внаслідок функціоналізації епоксидованою соєвою олією водневий зв'язок можливий між гідроксильними групами конопляної костриці та естерними або епоксидними групами модифікатора. Інші епоксидні кільця епоксидованої соєвої олії можуть додатково реагувати з уретановими групами полімерної матриці [53].

Перелічені фактори сприяють утворенню міцного міжфазового зчеплення між полімерною матрицею і наповнювачем, що сприяє поліпшенню механічних властивостей композитів.

У комплексі ці фактори сприяють підвищенню стійкості до навантажень і тривалої стабільності механічних властивостей епоксиполіуретанових композитів, наповнених мерсеризованою і функціоналізованою епоксидованою соєвою олією конопляною кострицею, в умовах експлуатації.

ВИСНОВКИ

1. На підставі аналізу наукової літератури вибрано об'єкт та предмет дослідження – два методи модифікування конопляної костриці: мерсеризація та функціоналізація епоксидованою соєвою олією.

2. Визначено методом ІЧ-спектрометрії, що у процесі мерсеризації у частинках конопляної костриці деестерифікується пектин, видаляються геміцелюлози та частково видаляється лігнін, а в процесі додаткової функціоналізації частинок костриці епоксидованою соєвою олією між наповнювачем та полімерною матрицею утворюються водневі зв'язки.

3. Виготовлено серію зразків композитних матеріалів з двома органо-неорганічними епоксиретановими матрицями, які відрізняються епоксидною складовою (синтетична епоксидна смола марки ЕД-20 та природна епоксидована соєва олія), наповнених немодифікованою та модифікованою конопляною кострицею.

4. Встановлено тенденцію підвищення показників міцності на розрив і міцності на згин зразків композитних матеріалів внаслідок заміни епоксидної смоли ЕД-20 на епоксидовану соєву олію у складі полімерної матриці.

5. Виявлено, що мерсеризація конопляної костриці впливає на підвищення механічних властивостей зразків композитів з обома полімерними матрицями: міцності на розрив – до 13,2%, а міцності на згин – до 15,4%.

6. Виявлено, що композити з попередньо мерсеризованим і додатково функціоналізованим наповнювачем мають показники міцності на розрив до 24,3% вищі, а міцності на згин до 23,5%, порівняно з немодифікованим на основі матриці з епоксидованою соєвою олією;

7. Встановлено, що на підвищення показників механічних властивостей епоксиретанових композитних матеріалів впливають гідрофобізація поверхні частинок конопляної костриці, утворення додаткових зв'язків з полімерною матрицею та поліпшення міжфазової адгезії внаслідок модифікування наповнювача.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Shahzad, Asim. "Hemp fiber and its composites—a review." *Journal of composite materials* 46.8 (2012): 973-986.
2. Karus, M., & Vogt, D. (2004). European hemp industry: Cultivation, processing and product lines. *Euphytica*, 140, 7-12.
3. Carus, M., & Dammer, L. (2013). Food or non-food: which agricultural feedstocks are best for industrial uses?. *Industrial Biotechnology*, 9(4), 171-176.
4. Stevulova, N., Estokova, A., Cigasova, J., Schwarzova, I., Kacik, F., & Geffert, A. (2017). Thermal degradation of natural and treated hemp hurds under air and nitrogen atmosphere. *Journal of thermal analysis and Calorimetry*, 128, 1649-1660.
5. Członka, S., Strąkowska, A., & Kairytė, A. (2020). The impact of hemp shives impregnated with selected plant oils on mechanical, thermal, and insulating properties of polyurethane composite foams. *Materials*, 13(21), 4709.
6. Cigasova, J., Stevulova, N., & Schwarzova, I. (2016). Innovative use of plant wastes-hemp hurds slices. *Chemical Engineering Transactions*, 50, 373-378.
7. Balčiūnas, G., Vėjelis, S., Vaitkus, S., & Kairytė, A. (2013). Physical properties and structure of composite made by using hemp hurds and different binding materials. *Procedia Engineering*, 57, 159-166.
8. Stevulova, N., Cigasova, J., Purcz, P., Schwarzova, I., Kacik, F., & Geffert, A. (2015). Water absorption behavior of hemp hurds composites. *Materials*, 8(5), 2243-2257.
9. Zhang, Y., Remadevi, R., Hinestroza, J. P., Wang, X., & Naebe, M. (2020). Transparent ultraviolet (UV)-shielding films made from waste hemp hurd and polyvinyl alcohol (PVA). *Polymers*, 12(5), 1190.
10. Li, X., Xiao, R., Morrell, J. J., Zhou, X., & Du, G. (2017). Improving the performance of hemp hurd/polypropylene composites using pectinase pre-treatments. *Industrial crops and products*, 97, 465-468.
11. Brower WD. Natural fibre composites saving weight and cost with renewable materials. *Society of Manufacturing Engineers*. 2000. C. 2-3.

12. Sfiligoj Smole M., Hribernik S., Stana Kleinschek K., Kreže T. Plant fibres for textile and technical applications. *Advances in agrophysical research*. 2013. C. 369–398.
13. John M. J., Anandjiwala R. D. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. *Polymer composites*. 2008. T. 29, № 2. C. 187–207.
14. A. Bismarck, S. Mishra, and T. Lampke, *Natural Fibres, Biopolymers and Biocomposites*, CRC Press, Boca Raton, FL (2005)
15. Jayaraman, K. (2003). Manufacturing sisal–polypropylene composites with minimum fibre degradation. *Composites Science and technology*, 63(3-4), 367-374.
16. M.Z. Rong, M.Q. Zhang, Y. Liu, G.C. Yang, and H.M. Zeng, *Compos. Sci. Technol.*, 61, 1437 (2001)
17. Stamboulis A., Baillie C. A., Garkhail S. K., Van Melick H. G. H., Peijs T. Environmental durability of flax fibres and their composites based on polypropylene matrix. *Applied composite materials*. 2000. T. 7. C. 273-294.
18. Saha, S. (2011). A study on effect of fiber parameters on mechanical behavior of natural fiber based polymer composites (Doctoral dissertation).
19. Ochi S. Mechanical properties of kenaf fibers and kenaf/PLA composites. *Mechanics of materials*. 2008. T. 40, № 4-5. C. 446–452.
20. Munder, F., Fürll, C., & Hempel, H. (2005). Processing of bast fiber plants for industrial application. In *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites* (pp. 129-161). CRC Press.
21. Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T. Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: an overview. *Composite interfaces*. 2001. T. 8, № 5. C. 313–343.
22. Removing Pectin and Lignin During Chemical Processing of Hemp for Textile Applications," *Textile Research Journal*, 2003.
23. Potential biodegradable matrices and fiber treatment for green composites: a review / K. Jha et al. *AIMS materials science*. 2019. T. 6, № 1. C. 119–138.
24. Fengel D., & Wegener G. *Wood: chemistry, ultrastructure. Reactions*. 1984.C. 482.

25. Mwaikambo, L. Y., & Ansell, M. P. (2002). Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. *Journal of applied polymer science*, 84(12), 2222-2234.
26. L. Y. Mwaikambo and M. Ansell, "Mechanical properties of alkali treated plant fibres and their potential as reinforcement materials. I. hemp fibres," *Journal of Materials Science*, vol. 41, pp. 2483-2496, 2006.
27. Mwaikambo, L. Y., & Ansell, M. P. (2006). Mechanical properties of alkali treated plant fibres and their potential as reinforcement materials. I. hemp fibres. *Journal of materials science*, 41, 2483-2496.
28. Nascimento, D. C. O., Ferreira, A. S., Monteiro, S. N., Aquino, R. C. M., & Kestur, S. G. (2012). Studies on the characterization of piassava fibers and their epoxy composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(3), 353-362.
29. Yousif, B. F., et al. "Flexural properties of treated and untreated kenaf/epoxy composites." *Materials & Design* 40 (2012): 378-385.
30. Cao, Y., Shibata, S., & Fukumoto, I. Mechanical properties of bio-degradable composites reinforced with bagasse fibre before and after alkali treatments. *Composites part A: applied science and manufacturing*. 2006. T. 37, № 3. C. 423-429.
31. Chimeni D.Y., Toupe J.L., Rodrigue C.D.D. Effect of hemp surface modification on the morphological and tensile properties of linear medium density polyethylene (LMDPE) composites. *Compos Interfaces*. 2016. T. 23, № 5. C. 405–421.
32. Rajesh G., Prasad A.V.R., Gupta A.V.S.S.K.S. Mechanical and degradation properties of successive alkali treated completely biodegradable sisal fiber reinforced poly lactic acid composites. *J. Reinf. Plast. Compos*. 2015. T. 34, № 12. C. 951.
33. Lu T., Jiang M., Jiang Z., Hui D., Wang Z., Zhou Z. Effect of surface modification of bamboo cellulose fibers on mechanical properties of cellulose/epoxy composites. *Composites, Part B*. 2013. T. 51. C. 28.
34. Członka S., Strąkowska A., Kairytė A. The impact of hemp shives impregnated with selected plant oils on mechanical, thermal, and insulating properties of polyurethane composite foams. *Materials*. 2020. T. 13, № 21. C. 4709.

35. Kausar A. Polyurethane/epoxy interpenetrating polymer network. Aspects of polyurethanes. 2017. T. 27.
36. Zhu J, Brington J, Zhu H, et al. Effect of alkali, esterification and silane surface treatments on properties of flax fibres. J Sci Res Rep. 2015;4(1):1–11. doi: 10.9734/JSRR/2015/12347
37. Faria DL, Júnior LM, de Almeida Mesquita RG, et al. Production of castor oil-based polyurethane resin composites reinforced with coconut husk fibres. J Polym Res. 2020;27 (9):249.
38. Samoilenko, T., Yashchenko, L., Yarova, N., & Brovko, O. (2023). Epoxyurethane polymer matrices for hemp woody core reinforced biocomposites synthesized with the use of plant-originated oils. Iranian Polymer Journal, 32(4), 403-415.
39. T. Tuutijarvi, J. Lu, M. Sillanpaa, G. Chen, J. Hazard. Mater. 166 (2009) 1415.
40. Akhtar, K., Khan, S. A., Khan, S. B., & Asiri, A. M. (2018). Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization (pp. 113-145). Springer International Publishing.
41. McMahon, G. (2007). Analytical instrumentation: A guide to laboratory, portable and miniaturized instruments (1st ed.p. 296). Chichester: Wiley.
42. Goldstein, J. K., & Yakowitz, H. (1975). Practical scanning electron microscopy: Electron and ion microprobe analysis (p. 582). New York: Plenum Press.
43. Schwarzová I. Investigation of observed changes in treated hemp hurds. GeoSci Engineer. 2016. T. 62, № 3. C. 22–26.
44. Hossain M.K., Dewan M.W., Hosur M.V. et al. Physical, mechanical, and degradability properties of chemically treated jute fiber reinforced biodegradable nanocomposites. J Eng Mater-T ASMEs. 2011. T. 133, № 4. C. 041003.
45. Dittenber D. B., GangaRao H. V. S. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. Composites part A: applied science and manufacturing. 2012. T. 43, № 8. C. 1419–1429.
46. Korte S., Staiger M.P. Effect of processing route on the composition and properties of hemp fibre. Fiber Polym. 2008. T. 9, № 5. C. 593–603.

47. Terpáková E., Kidalová L., Eštoková A., et al. Chemical modification of hemp shives and their characterization. *Procedia Engineer.* 2012. T. 42. C. 931–941.
48. Zhu J., Brington J., Zhu H., et al. Effect of alkali, esterification and silane surface treatments on properties of flax fibres. *J Sci Res Rep.* 2015. T. 4, № 1. C. 1–11.
49. Stevulova N., Cigasova J., Estokova A., et al. Properties characterization of chemically modified hemp hurds. *Materials.* 2014. T. 7, № 12. C. 8131–8150.
50. Zhang K., Wang F., Liang W., et al. Thermal and mechanical properties of bamboo fiber reinforced epoxy composites. *Polymers.* 2018. T. 10, № 6. C. 608.
51. Oushabi A., Hassani F.O., Abboud Y., et al. Improvement of the interface bonding between date palm fibers and polymeric matrices using alkali-silane treatments. *Int J Ind Chem.* 2018. T. 9, № 4. C. 335–343.
52. Öztürk C., Küsefoğlu S.H. Polymerization of epoxidized soybean oil with maleinized soybean oil and maleic anhydride grafted polypropylene mixtures. *J Appl Polym Sci.* 2010. T. 118, № 6. C. 3311–3317.
53. Samoilenko T.F., Yashchenko L.M., Yarova N.V., Leta O.O., Brovko O.O. Mechanical, thermo-oxidative and biodegradable properties of composites from epoxyurethanes and chemically modified hemp woody core. *Chemistry, Physics & Technology of Surface/Khimiya, Fizyka ta Tekhnologiya Poverhni.* 2024. T. 15, № 1.