

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АГРООТХОДА – СКОРЛУПЫ АРАХИСА В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

Арзуманова Н.Б.*, Кахраманов Н.Т.

*Институт полимерных материалов Министерства науки
и образования Азербайджанской Республики*

*arzumanova-nushaba@rambler.ru

Исследованы физико-механические свойства композитных материалов в зависимости от концентрации скорлупы арахиса. Концентрацию скорлупы арахиса в композитах варьировали в пределах от 1 до 30 масс. %. Показано, что при повышении концентрации скорлупы арахиса в полимерной матрице до 30 масс. % значение прочности и относительного удлинения при растяжении уменьшается. Исследовано водопоглощение композитных материалов. Проведенное исследование показало потенциальную применимость скорлупы арахиса в качестве натурального наполнителя для полиэтилена низкой плотности.

Ключевые слова: биокompозит, агроотход, скорлупа арахиса, полиолефин, экологически чистый.

USE OF AGRO WASTE – PEANUT SHELL AS FILLER IN POLYMER COMPOSITES BASED ON LOW DENSITY POLYETHYLENE

Arzumanova N.B., Kakhramanov N.T.

Institute of Polymer Materials of Ministry of Science and Education Republic of Azerbaijan

The physicomechanical properties of composite materials were investigated depending on the peanut shell concentration. The peanut shell concentration in the composites was varied in the range from 1 to 30 wt. %. It has been shown that with an increase in the peanut shell concentration in the polymer matrix up to 30 wt. %, the value of strength and elongation at break decreases. The water absorption of composite materials was studied. The carrying out study has shown the potential applicability of peanut shells as natural filler for low density polyethylene.

Keywords: biocomposite, agro waste, peanut shell, polyolefin, eco friendly.

Введение

В последние несколько лет использование растительных волокон в качестве арматуры или наполнителя для полимерных композитов стало привлекательным с точки зрения экономики и экологии. Натуральные наполнители могут быть получены из нескольких источников, как из лесных, так и сельскохозяйственных ресурсов. Сельскохозяйственные отходы – агроотходы являются наиболее распространенным остатком возобновляемых ресурсов на земле [1]. Накопление их в больших количествах каждый год приводит не только к загрязнению окружающей среды, но и представляет собой экономическую проблему для компаний. Во всем мире производится около 10–50 миллиардов сухих тонн лигноцеллюлозных отходов в год [2]. Утилизация этих остатков может минимизировать экологические проблемы, связанные с их накоплением [3]. Агроотходы являются потенциальными кандидатами либо в качестве замены, либо в качестве дополнения к синтетическому волокну в различных применениях благодаря своим сопоставимым свойствам. Потенциальная применимость агроотходов неограниченна и быстро расширяется благодаря разнообразию уникальных характеристик, которые предлагают множество свойств, соответствующих различным требованиям [4, 5]. Кроме того, композитам, полученным из лигноцеллюлозных материалов, уделяется значительное внимание из-за их свойств: легкий доступ, низкая плотность, низкая стоимость, хорошая тепло- и звукоизоляция, экологичность, возобновляемость и удовлетворительные механические свойства, низкое энергопотребление [6].

Ореховые скорлупы – это один из источников возобновляемых лигноцеллюлозных материалов,

которые могут быть получены в качестве побочных продуктов сельского хозяйства [7]. Они часто используются в относительно недорогих применениях, таких как компосты, мульчи, удобрения и корма для животных [8]. В последнее время изучается их возможное применение в качестве наполнителей полимерных композитов.

Арахис (лат. *Arachis hypogaea*) является одним из самых популярных орехов и основных пищевых культур в мире, который способен производить скорлупу с большими объемами. В статистическом ежегоднике Международного совета по орехам и сухофруктам указано, что в сезоне 2021/2022 мировое производство арахиса (в скорлупе) превысило 50 миллионов тонн. Скорлупа арахиса составляет от 25 % до 30 % от общего веса зрелого арахиса [9]. В связи с этим арахисовая скорлупа представляется интересным кандидатом в качестве натурального наполнителя в композиционных материалах на основе полиолефинов. Следовательно, потребление арахисовой скорлупы в качестве наполнителя имеет тенденцию открывать новый путь применения в превращении агроотходов в полезные ресурсы в пластмассовой промышленности. В связи с этим целью данной работы являлась оценка возможности использования скорлупы арахиса в качестве бионаполнителя для полиэтилена низкой плотности.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 15 803-020, предоставленной компанией SOCAR Polymer LLC, Сумгайыт, Азербайджан. Основные физико-механические свойства ПЭНП приведены в табл. 1.

Агроотход – скорлупа арахиса, используемый в качестве армирующего наполнителя, был получен на местном рынке. Как известно, скорлупа арахиса на самом деле представляет собой смесь полимеров, состоящую из частично кристаллических микрофибрилл целлюлозы и больших молекул аморфной гемицеллюлозы и лигнина. Химический состав скорлупы арахиса, как сообщается в литературе, следующий: целлюлоза – 35,7 %, гемицеллюлоза – 18,7 %, лигнин – 30,2 %, белок – 8,2 %, углеводы – 2,5 % и содержание золы – 4,7 % [10].

Таблица 1

Основные физико-механические свойства ПЭНП

Тип показателя	Показатель	Стандарт
Плотность при 23 °С, г/см ³	0,919	ISO 1183
Прочность при растяжении, МПа	11,3	ISO 527
Относительное удлинение при растяжении, %	600	ISO 527
Предел текучести при растяжении, МПа	9,3	ISO 527
Индекс текучести расплава (190°С/2,16 кг), г/10 мин	2	ISO 1133

Полимерные композиты на основе ПЭНП и скорлупы арахиса получали в процессе смешения на вальцах при температуре 170 °С. После расплавления ПЭНП на вальцах в течение восьми минут по частям вводили порошок скорлупы арахиса. Концентрация скорлупы арахиса в композитах варьировалась в пределах от 1 до 30 масс. %. На основе полученного полимерного композита прессовали пластины толщиной 1 мм при температуре 170 °С, время выдержки под давлением 30 мин. Под давлением 90 МПа снижали температуру пресованной пластины до комнатной температуры. Из пресованной пластины вырубали лопатки для определения механических свойств при растяжении полимерных материалов. Определение механических свойств при растяжении полимерных композитов осуществляли в соответствии с ASTM D638.

Исследование водопоглощения композитов проводилось в соответствии с ASTM D-570. Нарезанные образцы размером 30×30×3 мм сушили в вакууме при 45 °С в течение 24 часов, взвешивали, чтобы получить начальный сухой вес с точностью до 0,001 г, а затем погружали в дистиллированную воду при температуре 23 °С (±2) до насыщения. Через 24 часа образцы вынимали из воды, поверхность вытирали и взвешивали с помощью электронных весов (RADWAG AS 220.R2). Эта процедура повторялась каждые 24 часа. Процент водопоглощения рассчитывали следующим образом:

$$W(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\%,$$

где m_0 – масса образца, предварительно высушенного до постоянной массы, г; m – масса образца после извлечения из воды, г.

Результаты и их обсуждение

Концентрация наполнителя и межфазная адгезия наполнитель/матрица являются фундаментальными факторами, которые влияют на механические свойства композитов армированных лигноцеллюлозными наполнителями. Качество межфазной адгезии зависит от ряда факторов, таких как природа наполнителя и полимерной матрицы, выбор наполнителя, аспектное отношение наполнителя, концентрация наполнителя, обработка наполнителя и метод переработки композита [11, 12].

На рис. 1 представлены экспериментальные результаты испытаний на растяжение композитов скорлупа арахиса/ПЭНП. Эта диаграмма отображает механические свойства композита при растяжении в зависимости от концентрации наполнителя. Введение наполнителя – скорлупы арахиса, аморфного по своей природе, снижает прочность при растяжении, которая непрерывно снижается с увеличением концентрации наполнителя.

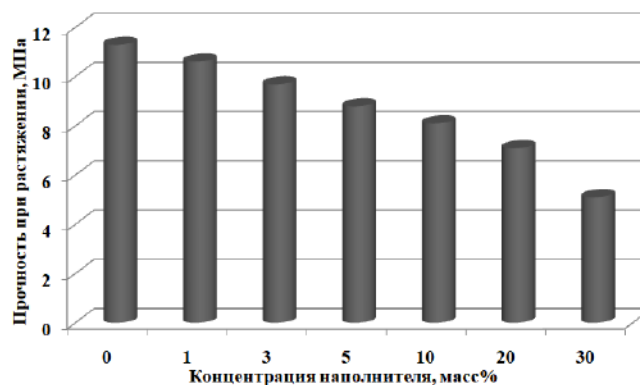


Рис. 1. Изменение прочности при растяжении при различной концентрации наполнителя

Снижение прочности при растяжении может быть связано с взаимодействием наполнитель-наполнитель, которое становится более выраженным, чем взаимодействие наполнитель-матрица. Другим фактором может быть плохая межфазная адгезия из-за различий в полярностях между полярным наполнителем из агроотхода и неполярной матрицей ПЭНП, которые могут вызывать и распространять участки для разрушения [13, 14]. Следовательно, плохое межфазное соединение между лигноцеллюлозным наполнителем и матрицей вызвано несовместимостью поверхности, что приводит к плохим поверхностным свойствам и дефектам материала, которые способствуют преждевременному механическому разрушению композитов.

На рис. 2 показано влияние концентрации наполнителя на относительное удлинение при растяжении биокompозитов на основе скорлупы арахиса и ПЭНП. Как видно из рис. 2 относительное удлинение при растяжении уменьшается с увеличением концентрации скорлупы арахиса. Снижение относительного удлинения при растяжении является обычным явлением, поскольку между наполнителем из агроотходов и ПЭНП существуют слабые связи.

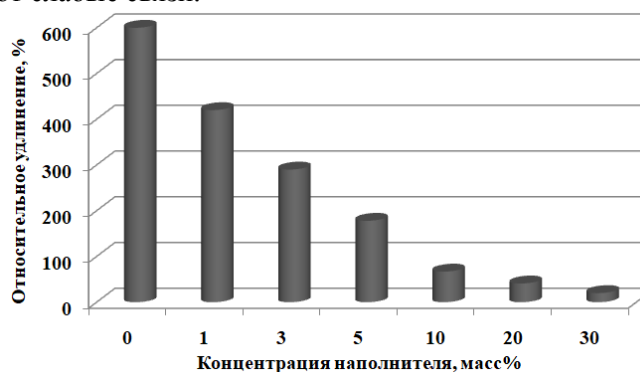


Рис. 2. Изменение относительного удлинения при различной концентрации наполнителя

При более высокой концентрации наполнителя наблюдалось резкое снижение относительного удлинения при растяжении, что чаще всего характерно для биокompозитов. Из-за плохого взаимодействия «полимер – наполнитель» слабые межфазные связи способствовали распространению трещин, и, таким образом, разрушение композитов при более низком значении удлинения происходило при увеличении концентрации наполнителя. Кроме того, введение скорлупы арахиса придало композитам жесткость, тем самым уменьшив их пластичность.

Степень водопоглощения композитов, армированных натуральным наполнителем, зависит от

температуры, концентрации наполнителя, ориентации наполнителя, проницаемости наполнителя, содержания пустот, гидрофильности отдельных компонентов и т. д. [15, 16]. На рис. 3 представлены кривые водопоглощения композитов скорлупа арахиса/ПЭНП при различной концентрации наполнителя. Результаты показали, что водопоглощение постепенно увеличивается с увеличением концентрации наполнителя, достигая точки насыщения, при которой содержание влаги почти остается постоянным.

Таким образом, более высокая концентрация наполнителя привела к большему поглощению воды. Стоит отметить, что молекулы воды могут легко смачивать композиты скорлупа арахиса/ПЭНП, а также проникать в композиты через пустоты, что приводит к более высокому индексу водопоглощения за короткое время воздействия. Это явление можно объяснить, рассмотрев механизмы диффузии воды в полимерных композитах на основе натуральных волокон.

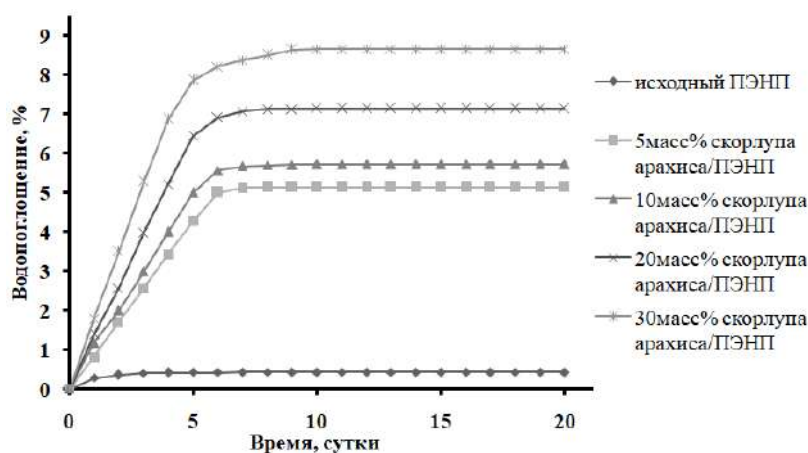


Рис. 3. Водопоглощение композитов при различной концентрации наполнителя

Обычно вода диффундирует в полимерные композиты тремя способами [17]. Во-первых, молекулы воды диффундируют в небольшие промежутки между полимерными цепями. Во-вторых, молекулы воды диффундируют через поры и щели на границе раздела между наполнителем и матрицей. В-третьих, молекулы воды диффундируют через микротрещины в матрице, возникающие при набухании наполнителя растительного происхождения. Скорлупа арахиса обладает естественной гидрофильностью. С одной стороны, в скорлупе арахиса присутствует большое число гидроксильных групп. С другой стороны, она представляет собой волокнистое вещество с множеством капилляров и большой площадью поверхности, поэтому легко впитывает воду.

Выводы

Результаты проведенной работы показали, что введение более высокой концентрации скорлупы арахиса в состав ПЭНП привело к снижению прочности при растяжении и относительного удлинения при растяжении из-за слабой межфазной связи между скорлупой арахиса и ПЭНП матрицей. А также было исследовано водопоглощение композитных материалов с помощью погружения образцов в дистиллированную воду при комнатной температуре до насыщения. Результаты показали, что водопоглощение постепенно увеличивается с увеличением концентрации наполнителя и это связано с естественной гидрофильностью скорлупы арахиса. В итоге можно сделать вывод о том, что натуральные волокна являются очень многообещающими материалами, которые можно использовать при разработке полимерных биокompозитов с использованием различных методов модификации поверхности волокон, чтобы улучшить межфазную адгезию между наполнителем из агроотходов и матричным полимером (ПЭНП).

Библиография

1. Motaung T.E., Liganiso L.Z. Critical review on agro waste cellulose applications for biopolymers // International Journal of Plastics Technology. 2018. V. 22, N 1. P. 185–216.
2. Nevarez L.M., Casarrubias L.B., Canto O.S., Celzard A., Fierro V., Gomez R.I., Sanchez G.G. Biopolymers-based nanocomposites: membranes from propionated lignin and cellulose for water purification // Carbohydrate Polymers. 2011. V. 86, N 2. P. 732–741.
3. Chatterjee A., Singh H. Development and characterization of peanut shell flour-polypropylene composite // Journal of The Institution of Engineers (India): Series D. 2019. V. 100, N 2. P. 147–153.
4. Akil H.M., Omar F.M., Mazuki A.A.M., Safiee S. Kenaf fiber reinforced composites: A review // Ma-

terials and Design. 2011. V. 32, N 8-9. P. 4107–4121.

5. Shalwan A., Yousif B.F. In State of Art: mechanical and tribological behaviour of polymeric composites based on natural fibres // *Materials and Design*. 2013. V. 48. P. 14–24.

6. Gholampour A.A., Ozbakkaloglu T. A review of natural fiber composites: properties, modification and processing techniques, characterization, applications // *Journal of Materials Science*. 2020. V. 55, N 3. P. 829–892.

7. Arzumanova N.B., Kakhramanov N.T. Polymer biocomposites based on agro waste: Part II. Husk, stalk and straw of some agricultural crops as dispersed filler // *New Materials, Compounds and Applications*. 2020. V. 4, N 3. P. 153–172.

8. Sutivisedsak N., Cheng H.N., Burks C.S. Johnson J.A., Siegel J.P., Civerolo E.L., Biswas A. Use of Nutshells as Fillers in Polymer Composites // *Journal of Polymer Environment*. 2012. V. 20, N 2. P. 305–314.

9. Perea-Moreno, M.A., Manzano-Agugliaro F., Hernandez-Escobedo Q., Perea-Moreno A.J. Peanut shell for energy: properties and its potential to respect the environment // *Sustainability*. 2018. V. 10, N 9. P. 3254.

10. Raju G.U., Kumarappa S. Experimental study on mechanical properties of groundnut shell particle-reinforced epoxy composites // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2011. V. 30, N 12. P. 1029–1037.

11. Pickering K.L., Efendy M.G.A., Le T.M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2016. V. 83. P. 98–112.

12. Balla V.K., Kate K.H., Satyavolu J., Singh P., Dattatreya Tadimeti J.G. Additive manufacturing of natural fiber reinforced polymer composites: Processing and prospects // *Composites Part B: Engineering*. 2019. V. 174. P. 106956.

13. Obasi H.C., Onuegbu G.C. Biodegradability and mechanical properties of low density polyethylene/waste maize cob flour blends // *International Journal of Applied Science and Engineering Research*. 2013. V. 2, N 3. P. 242–249.

14. Nurshamila S.B., Hanafi I., Nadras O. The effect of Rattan filler loading on properties of Rattan powder filled polypropylene composites // *BioResources*. 2012. V. 7, N 4. P. 567–5690.

15. Akil H.M., Santulli C., Sarasini F., Tirillo J., Valente T. Environmental effects on the mechanical behaviour of pultruded jute/glass fibre-reinforced polyester hybrid composites // *Composites Science and Technology*. 2014. V. 94. P. 62–70.

16. Sreekumar P.A., Joseph K., Unnikrishnan G., Thomas S. A comparative study on mechanical properties of sisal-leaf fibre-reinforced polyester composites prepared by resin transfer and compression moulding techniques // *Composites Science and Technology*. 2007. V. 67, N 3-4. P. 453–461.

17. Zhang K., Liang W., Wang F., Wang Z. Effect of water absorption on the mechanical properties of bamboo/glass-reinforced polybenzoxazine hybrid composite // *Polymers and Polymer Composites*. 2021. V. 29, N 1. P. 3–14.