05.17.06

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ РЕТТИРОВАННЫХ ЛУБЯНЫХ НАТУРАЛЬНЫХ ВОЛОКОН КРАПИВЫ И ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ В ПОЛИМЕРНОМ КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ

Д.В. Чащилов^{1,2}, Н.В. Бычин¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем химико-энергетических технологий» Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск ² Бийский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», г. Бийск

Для полимерных композиционных материалов (ПКМ) с армирующим наполнителем из натуральных волокон одним из актуальных вопросов является обеспечение надёжного межфазного слоя волокно-матрица. Предметом экспериментального исследования явились образцы микропластика из элементарных волокон стебля крапивы (Urtica dioica L.) и эпоксидной матрицы. Цель исследования – изучение качества межфазной связи элементарного волокна стебля крапивы и эпоксидного связующего. Использованы методы оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Из реттированных в естественных условиях стеблей крапивы ранневесеннего сбора выделены элементарные волокна длиной до 70 мм. Для получения микропластика использовано связующее на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 и циклоалифатического отвердителя Этал-М7. Концентрация армирующего наполнителя в ПКМ составила 1 % (масс.). Это позволило расположить волокна в толще матрицы индивидуально, без взаимного влияния друг на друга. На разрушенных образцах микропластика выявлена многоугольная форма поперечного сечения элементарных волокон крапивы. Рёбра волокон скруглены. Просвет волокна - узкий щелевидный, почти сомкнувшийся. Размер поперечных сечений волокон составляет от 20 до 30 мкм, соотношение размеров (ширина-толщина) достигает 1:1,5, толщина клеточной стенки волокна – от 5 до 12 мкм, ширина боковых граней волокна – от 10 до 20 мкм. На боковой поверхности волокон имеется микрорельеф с масштабом отклонений порядка от менее чем 100 нм до 1 мкм. Вытягивание волокна при разрушении образца микропластика очень мало и составляет от 1/20 до 1/30 от поперечного размера сечения волокна. Характер разрыва волокна свидетельствует о хрупком механизме его разрушения. Межфазная связь волокно-матрица в изученных образцах ПКМ объясняется механизмом механической блокировки. При нагружении образца микропластика разрушение происходит по волокну. Результаты исследования могут быть применены для создания ПКМ на основе натуральных волокон и эпоксидной матрицы.

Ключевые слова: микропластик, армирующий наполнитель, элементарное волокно, стебель крапивы, эпоксидиановая смола ЭД-20, циклоалифатический отвердитель Этал-М7, межфазная связь волокно-матрица, сканирующая электронная микроскопия, экспериментальное исследование

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время пристальное внимание уделяется изучению полимерных композиционных материалов (ПКМ), армированных натуральными волокнами [1]. Эти композиты активно исследуются во всём мире, являясь одними из наиболее перспективных материалов ближайшего будущего [2]. Они призваны стать эффективной заменой материалам на основе углеводородов, ослябляя углеродный след.

Отличительным аспектом исследуемых ПКМ являются армирующие наполнители. В их роли выступают волокна растительного происхождения. Наряду с древесными волокнами традиционно используют волокна технических культур – льна, конопли [3]. Также применяют волокна и прочих растений – агавы, бамбука, кенафа, джута [4]. Вместе co специальными, техническими культурами

используют и сельскохозяйственные отходы пожнивные остатки злаковых [5], крупяных культур, отходы переработки зерна – шелуху, лузгу и другие плодовые оболочки, стебли кукурузы и стержни её початков и т.п. [6].

Также широкое внимание уделяется и местному сырью, естественно произрастающему в том или ином климатическом регионе. Исследуют североафриканский тростник [7], суданскую траву, малайский ротанг, хмель и т.п. [4]. К этой группе относится и крапива, широко распространённая в умеренных широтах Северного полушария [8].

Крапива, как травянистое растение, известна в двух основных видах. Это, во-первых, многолетняя культура, с ежегодно обновляемыми стеблями крапива двудомная (Urtica dioica L.). Во-вторых, это крапива жгучая (Urtica urens L.), являющаяся однолетним растением И известная как распространённый сорняк в культурных посевах.

Гималайская или непальская крапива [9] и рами также являются отдельными родами семейства крапивных.

Крапива является одним из видов растений с лубяными волокнами, как лён или конопля [10]. В её стеблях под слоем эпидермиса – внешнего защитного покрова, содержится тонкий лубяной слой. Он состоит из пучков лубяных волокон, в каждом из которых содержится до нескольких десятков волокон.

Растительное волокно – особый вид клетки [11], одно- или многоядерной. Клетки-волокна имеют большую длину – до нескольких сантиметров. Лубяные волокна выполняют функцию внутреннего несущего каркаса стебля растения и имеют сравнительно большую толщину [12].

Клеточные стенки волокон сложены микрофибриллами целлюлозы, ориентированными почти по оси волокна. Микрофибриллы состоят из макромолекул целлюлозы, соединённых большим количеством водородных связей и имеют высокую степень кристалличности. Соединенение между отдельными микрофибриллами в клеточной стенке преимущественно реализуется при помоши связующих гликанов. В зависимости от культуры растения и местоположения в клеточной стенке это могут быть гемицеллюлозы или пектины. Защитную функцию выполняют также ещё одни природные полимеры на основе фенилпропана – лигнины. Таким образом, клеточная стенка волокна –природный армирующим композиционный материал. компонентом которого являются микрофибриллы целлюлозы, а матрицей – связующие гликаны или лигнины [13].

Большая толщина стенок и высокая прочность микрофибрилл целлюлозы обуславливают и высокие механические показатели самих волокон. Лубяные волокна растений имеют широкое применение в технике. В ПКМ они служат в роли ориентированного армирующего наполнителя.

В ПКМ роли матриц для используют Это термопластичные разнообразные материалы. полипропилен. полимеры полиэтилен. полимолочная кислота. Применяют также И термореактивную полимерную основу – эпоксидные композиции или ненасыщенные полиэфиры [14, 15].

Макромолекула целлюлозы имеет большое количество гидроксильных групп и, поэтому, является гидрофильной. Также гидрофильными являются И пектины. Гидрофобные гемицеллюлозы компоненты волокна – лигнины и воски. Однако, лигнинов в лубяных волокнах обычно мало. Воски, преимущественно, расположены на поверхности эпидермиса стеблей лубяных культур и при первичной обработке –реттинге (сущность реттинга состоит увлажнении микробиологическом И малостойких разложении компонентов тканей стебля), и последующем извлечении самих волокон разрушаются или удаляются [16]. Применяемые

матричные материалы, наоборот, являются, преимущественно, гидрофобными. Поэтому при создании ПКМ часто возникает проблема образования надёжного сопряжения гидрофильного армирующего наполнителя и гидрофобной матрицы.

Общепризнано, что механические и эксплуатационные свойства ПКМ во многом будут определяться качеством межфазной связи волокноматрица [17]. Для улучшения этого взаимодействия используют различные способы как физического, так и химического, а равно – и комбинированного воздействия. Механизм межфазной связи волокноматрица может быть реализован за счёт химической электростатических межфазного связи, сил, спутывания или механической блокировки [18]. Удачное сочетание свойств как волокна, так и матрицы позволяет создать надёжную передачу двунаправленных силовых нагрузок между ними через межфазный слой.

Целью данного исследования явилась оценка качества межфазной связи ПКМ на основе элементарных натуральных волокон, полученных из стеблей крапивы и эпоксидной матрицы. Задачами исследования явились:

 получение образцов натуральных волокон крапивы и микроскопическое исследование их геометрии и морфологии;

 приготовление опытных образцов микропластика на основе полученных волокон крапивы и эпоксидной матрицы;

 – разрушение опытных образцов микропластика и исследование морфологии поперечных сечений волокна армирующего наполнителя и состояния межфазного слоя волокно-матрица.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Для исследования использовали перезимовавшие под снегом стебли крапивы двудомной (Urtica dioica L.), дикорастущей в Бийском районе Алтайского края, Россия. Наземная часть растений выросла в вегетационный период 2019 года и достигала высоты до 1,5 м. Стебли естественным образом, в осенний период, частично полегали и укрывались снегом. Урожай убирали весной 2020 года, после схода снега зимы 2019-2020 гг.

Стебли отбирали не менее чем от пяти разных растений и разрезали на части длиной от 100 до 120 мм. После этого образцы подвергали механическому воздействию для окончательного разрушения связующих тканей между отдельными волокнами луба [4, 5]. Затем вручную выделяли пучки – технические лубяные волокна. Как было прежде отмечено, в стебле волокна луба находятся под слоем эпидермиса и формируют самостоятельный слой. При помощи пинцета из пучка волокон были выделены волокна, которые элементарные исследовали

визуально и методами оптической световой микроскопии.

Для исследования межслойной связи готовили образцы микропластика на основе ПКМ. В качестве армирующего материала использовали элементарные волокна крапивы, полученные на предыдущем этапе. Степень армирования образцов ПКМ составила 1% (масс.). Столь малое содержание наполнителя выбрано для того, чтобы волокна гарантированно не соприкасались и находились на некотором расстоянии друг от друга, исключая взаимовлияние через толщу матрицы.

Для создания матрицы применяли эпоксидное связующее. Использовали эпоксидиановую смолу ЭД-20 и циклоалифатический отвердитель Этал-М7 [19]. В форму помещали несколько волокон наполнителя на некотором расстоянии друг от друга. Затем заполняли её эпоксидным связующим. При этом визуально контролировали расположение волокон наполнителя, не допуская их слипания. Готовили параллельно три образца микропластика.

Далее формы вакуумировали. Отверждение связующего происходило при температуре 23°С (комнатная температура) в течение 24 часов. Образцы исследовали под оптическим микроскопом, для того чтобы убедиться в отсутствии слипания отдельных волокон в толще связующего.

Далее образцы микропластика разрушали разламыванием. Места излома образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На исследуемые образцы наносили покрытие из золота для создания проводящего слоя. Использовали увеличение от x200 до x10000. Исследовали не менее трёх образцов ПКМ.

Результаты и их обсуждение

Исследуемые стебли крапивы имеют светло-серый цвет, грубые и шероховатые на ощупь, не имеют блеска. Очевидно, что стебли растения после опадения листьев подвергались действию солнечного света и кислорода воздуха. При этих условиях происходит разрушение защитных природных восков, покрывающих поверхность стебля и листьев растений. Поверхность стеблей крапивы при этом выцветает, приобретает серый цвет, теряет блеск и становится шероховатой на ОЩУПЬ. Длина выделенных лубяных волокон достигает 100...120 мм, соответствуя длине образцов стеблей.

Разделение тканей крапивы происходило достаточно легко. При механическом воздействии отделялись неодревесневшие части растения и выделялись пучки лубяных волокон. Из них также просто удавалось выделить и отдельные элементарные волокна крапивы длиной от 30 до 70 мм.

Очевидно, в осенний период растения, после увядания и опадения листьев, подвергались действию

атмосферных осадков и увлажнялись. На поверхности стеблей естественным образом культивировалась микрофлора бактерий и грибов. Соответственно, протекал процесс росяного реттинга, аналогично предварительной промышленных обработке технических культур, например, льна [20]. При реттинге происходит разложение наиболее нестойких компонентов стебля, как лигноцеллюлозного сырья. В первую очередь, разрушаются пектины. выполняющий роль связующих компонентов тканей растения, объединяя микрофибриллы целлюлозы. При разрушении пектинов облегчается разделение лубяного слоя стебля растений на отдельные волокна [4]. На основе этого было принято считать выделенные волокна крапивы реттированными в естественных условиях.

После отверждения связующего, при наблюдении под оптическим микроскопом мест слипания образцов выявлено не было. Очевидно, поверхность волокон хорошо смачивается использованным связующим. Они расположены достаточно далеко друг от друга. Расстояние между соседними волокнами составляет от 70 до 200 мкм.

На рисунке приведены некоторые ИЗ микрофотографий СЭМ. На них хорошо видно поперечное сечение натуральных элементарных волокон крапивы. Они имеют неправильную многоугольную форму со скруглёнными краями. Просвет волокна очень слабо различим, имеет малые размеры, несколько смещён от середины поперечного сечения и имеет щелевидную форму, почти сомкнувшуюся [21]. Данные формы поперечного сечения и просвета волокна крапивы, хоть и редко встечаются, но известны из литературы [14, 16].

Возможно, такая форма просвета обусловлена крайне поздним сроком сбора урожая стеблей [22]. Известно, что просвет выполняет функцию транспортной магистрали для волокна. Сбор урожая проведён после достижения биологической спелости крапивы, когда сокодвижение уже прекратилось, и ткани растения начали отмирать. Стебли уже увялших растений многократно увлажнялись в период выпадения осадков и высушивались в период сухой погоды. Возможно, при этом может происходить частичное закупоривание просвета волокна [20]. Данное предположение требует отельных исследований, выходящих за рамки настоящей работы.

Величина волокна в поперечнике составляет от 20 до 30 мкм. Соответственно, толщина его стенки составляет величину от 5 до 12 мкм. Ширина почти плоских граней волокна варьирует от 10 до 20 мкм. Поперечное сечение его в одном направлении несколько шире, чем в перпендикулярном направлении. Соотношение сторон составляет, примерно 1:1,5.

Ha боковых поверхностях волокна виден микрорельеф, который детально показан на микрофотографиях с наибольшим увеличением. Видимая высота микровыступов и микровпадин определяется в пределах от долей до одного микрометра. Отдельные микровыступы и впадины имеют размер порядка 0,1 мкм, т.е 100 нм и менее, и, соответственно, попадают в область наноразмеров. Эпоксилная матрица детально повторяет микрорельеф поверхности волокна, что позволяет судить 0 хорошем смачивании связующим наполнителя.





Рис. 1. Микрофотографии СЭМ образцов композита из элементарных волокон крапивы и эпоксидного связующего

Хорошо видно, что поверхность излома волокна достаточно плоская и гладкая. Это позволяет сделать заключение о единовременном, хрупком его разрыве при разрушении образца. Действительно, растительные натуральные волокна характеризуются весьма малым относительным удлинением при разрушении, для волокон крапивы при растяжении – менее 2% [4].

Также на микрофотографии видно, что плоскость разрыва волокна несколько возвышается нал плоскостью излома эпоксидной матрицы. Данный обусловлен сравнительно небольшим выступ вытягиванием волокна при разрушении образца микропластика. Трудно оценить по микрофотографии реальный вертикальный размер, но по величине тени, отбрасываемой кромкой волокна на плоскость матрицы, можно косвенно оценить, что он не превышает микрометра. Таким образом, продольное (по оси волокна) перемещение волокна перед его разрывом составило от 1/20 до 1/30 его поперечного сечения.

Не наблюдается также вырывов из толщи матрицы. Прочность межфазной связи волокноматрица, в данном случае, очевидно, превышает прочность самого волокна на растяжение. Всё это позволяет говорить об очень хорошем сцеплении поверхности волокна с матрицей.

Предполагаемый основной механизм межфазной связи волокно-матрица в исследуемых образцах микропластика – механическая блокировка. Известно [18], что подобный механизм проявляется на уровне миллиметров и микрометров. Химическая связь исключается, так как поверхность волокна химически не модифицировалась. Электростатическая связь обычно проявляется при хорошо проводящих фазах, которые здесь отсутствуют. Известно, что так называемое межфазное спутывание проявляется на уровне нанометров [18]. Поэтому, возможно, с учётом отдельных микронеровностей порядка 100 нм и менее, в исследуемом случае может иметь место и межфазное спутывание. Однако данное

предположение потребует отдельных исследований, также выходящих за рамки настоящей работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из реттированных в естественных условиях стеблей крапивы выделение натуральных лубяных и элементарных волокон производится достаточно просто и легко. Возможно получение как пучков – технических волокон из лубяного слоя, так и выделение из них элементарных волокон. Длина извлечённых волокон определялась подготовкой стеблей крапивы и достигала 120 мм для технических волокон и 70 мм для элементарных волокон.

Содержание элементарных волокон стебля крапивы, как армирующего наполнителя в микропластике, на уровне 1 % (масс.) позволяет исследовать их поведение в матрице независимо друг от друга.

Элементарные волокна крапивы в поперечном сечении являются многоугольными со скруглёнными углами, с узким щелевидным просветом. Наибольший поперечный размер сечений волокон составляет от 20 до 30 мкм при соотношении сторон в двух ортогональных направлениях до 1:1,5. Толщина клеточной стенки волокна составляет от 5 до 12 мкм. Ширина боковых граней от 10 до 20 мкм. На боковой поверхности элементарных волокон крапивы имеется микрорельеф с масштабом отклонений порядка от менее, чем 0,1 мкм до 1мкм.

Вытягивание наполнителя при разрушении образца микропластика очень мало и составляет от 1/20 до 1/30 от поперечного размера сечения волокна. Характер разрыва свидетельствует о хрупком механизме разрушения волокна. Межфазная связь волокно-матрица в изученных образцах соответствует механизму механической блокировки. Прочность её достаточно велика и при нагружении образца микропластика разрушение происходит по волокну армирующего наполнителя.

Результаты настоящего исследования могут быть применены для создания полимерных композиционных материалов на основе армирующего наполнителя из растительных волокон. Межфазная элементарных волокон СВЯЗЬ стебля крапивы ранневесеннего сбора и эпоксидной матрицы позволит обеспечить эффективную передачу силовых нагрузок.

Работа выполнена при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Haldar, D., Purkait, M.K. A review on the environment-friendly emerging techniques for pretreatment of lignocellulosic biomass: Mechanistic insight and advancements Chemosphere, 2021, V.264, 128523. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128523

2. Роговина, С.З. Композиционные материалы на основе синтетических полимеров, армированные волокнами природного происхождения [Текст] / С.З. Роговина, Э.В. Прут, А.А. Берлин // Высокомолекулярные соединения. Серия А.. – 2019. – Т.61. - №4. С.291-315. DOI: 10.1134/S0965545X19040084

3. Charlet K., Jernot J.P., Eve S., Gomina M., Bréard J., Multiscale morphological characterisation of flax: From the stem to the fibrils, Carbohydrate Polymers, 2010. V.82, № 1, pp. 54-61. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.04.022.

4. Madhu P, Sanjay MR, Senthamaraikannan P., Pradeep, S Saravanakumar S. S., Yogesha B. A review on synthesis and characterization of commercially available natural fibers: Part I. Journal of Natural Fibers, 2018. V 16 №: 8 pp. 1132-1144. DOI: 10.1080/15440478.2018.1453433

5. Чащилов, Д.В. Сравнительное исследование морфологии и геометрических характеристик натуральных волокон, полученных декортикацией стерневой соломы озимых ржи и тритикале [Текст] / Д.В. Чащилов, Н.В.Бычин // Южно-Сибирский научный вестник, 2020. – №6. – С. 198-204. DOI: 10.25699/w2115-3964-4983-v

6. Mamun A.A., Heim H.P., Bledzki A.K. The use of maize, oat, barley and rye fibers as reinforcement in composites; in Biofiber Reinforcements in Composite Materials, Woodhead Publishing, 2015, P. 454-487. DOI: 10.1533/9781782421276.4.454.

 Kassab, Z., Mansouri, S., Tamraoui, Y., Sehaqui, H., Hannache, H., Qaiss, AK., El Achaby, M. Identifying Juncus plant as viable source for the production of micro- and nano-cellulose fibers: Application for PVA composite materials development. Industrial Crops and Products. 2020. V.144. 112035. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.112035

8. Harwood J., Edom G. Nettle Fibre: Its Prospects, Uses and Problems in Historical Perspective. Textile History, 2012.V. 43. №1. pp. 107-119. DOI: 10.1179/174329512X13284471321244

9. Pokhriyal M., Prasad L., Raturi H.P. An experimental investigation on mechanical and tribological properties of Himalayan nettle fiber composite, Journal of Natural Fibers, 2018. V.15. №5, pp.752-761, DOI: 10.1080/15440478.2017.1364202

10. Keijsers E.R.P., Yilmaz G., Van Dam J.E.G. The cellulose resource matrix. Carbohydrate Polymers, 2013. V. 93. №1, pp. 9-21. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.08.110

11. Lev-Yadun, S. Plant fibers: initiation, growth, model plants, and open questions [Текст] / S. Lev-Yadun // Физиология растений. – 2010. Т.57. - №3. С.323-333. DOI: 10.1134/S1021443710030015

12. Bourmaud, A., Shah, D.U., Beaugrand, J., Dhakal, H.N. Property changes in plant fibres during the processing of bio-based composites (2020) Industrial Crops and Products, V.154, 112705. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.112705

13. Горшкова, Т.А. Формирование надмолекулярной структуры растительной клеточной стенки. Обзор [Текст] / Т.А. Горшкова, П.В. Микшина, О.П. Гурьянов, С.Б. Челнокова // Биохимия. – 2010. – Т.75. - №2. – С. 196-213. DOI: 10.1134/S0006297910020069

14. Prasad L., Kumain A., Patel R.V., Yadav A., Winczek J. Physical and Mechanical Behavior of Hemp and Nettle Fiber-Reinforced Polyester Resin-based Hybrid Composites, Journal of Natural Fibers, (2020). DOI: 10.1080/15440478.2020.1821284

15. Buyukkaya K.; Guler B.; Koru M. Investigation of the Thermal and Mechanical Properties of Organic Waste Reinforced Polyester Composites. Iranian Journal of Science and Technology-Transactions of Civil Engineering. 2020. DOI: 10.1007/s40996-020-00517-3.15

16. Amiandamhen S. O., Meincken, M., Tyhoda L. Natural fibre modification and its influence on fibre-matrix interfacial properties in biocomposites materials. Fibers and polymers. – 2020. – V.21. -№4. pp. 677-689. DOI: 10.1007/s12221-020-9362-5

17. de Queiroz H.F.M., Banea M.D. & Cavalcanti D.K.K. Adhesively bonded joints of jute, glass and hybrid jute/glass fibre-reinforced polymer composites for automotive industry. Applied Adhesion Science 9, 2 (2021). DOI: 10.1186/s40563-020-00131-6.

18. Zhou Y., Fan M., Chen L. Interface and bonding mechanisms of plant fibre composites: an overview. Composites. Part B. – 2016. - V.101. pp. 31-45. DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.06.055.

19. Атясова Е.В. Исследование реологических и физикомеханических свойств связующих с отвердителями Этал [Текст] / Е.В. Атясова, А.Н. Блазнов, В.В. Самойленко, Н.В. Бычин, В.В. Фирсов, М.Е. Журковский, З.Г. Сакошев // Клеи. Герметики. Технологии. – 2020. – №10. – С. 11–16. DOI: 10.31044/1813-7008-2020-0-10-11-16

20. Morvan, C., Andeme-Onzighi, C., Girault, R., Himmelsbach, DS., Driouich, A., Akin, DE. Building flax fibres: more than one brick in the walls. Plant Physiology and Biochemistry 2003. - V. 41. - pp. 11-12 DOI: 10.1016/j.plaphy.2003.07.001

21. Lukesova H., Holst B. Is cross-section shape a distinct feature in plant fibre identification? Archaeometry. 2021. – V.63. -№ 1. – pp. 216-226. DOI: 10.1111/arcm.12604.

22. Hughes, M. Defects in natural fibres: their origin, characteristics and implications for natural fibre-reinforced composites. Journal of Materials Science, V.47, PP. 599–609 (2012). DOI: 10.1007/s10853-011-6025-3

Чащилов Дмитрий Викторович – к.т.н., ведущий инженер лаборатории материаловедения минерального сыръя ФГБУН ИПХЭТ СО РАН, тел. (3854)305906, e-mail:labmineral@mail.ru; доцент кафедры машин и аппаратов химических и пищевых производств Бийского технологического института (филиала) ФГБОУ ВО АлтГТУ, р.т. (3854)435299, e-mail: mazhay@bti.secna.ru.

Бычин Николай Валерьевич – старший научный сотрудник лаборатории материаловедения минерального сырья ФГБУН ИПХЭТ СО РАН, тел(3854)305906, e-mail:labmineral@mail.ru

INVESTIGATION OF THE INTERFACIAL LAYER OF RETTED NATURAL BAST NETTLE FIBERS AND EPOXY MATRIX IN A POLYMER COMPOSITE

D.V. Chashchilov^{1,2}, N.V. Bychin¹

 ¹ Federal State Budgetary Institution of Science «Institute for Problems of Chemical and Energy Technologies» of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk
² Biysk Technological Institute (branch) of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Altai State Technical University named after I.I. Polzunov», Biysk

Abstract - For natural fibers reinforced polymer composite (NFRPs), one of the topical issues is to ensure a reliable fiber-matrix interface. The subject of experimental research was samples of microplastics from ultimate fibers from the stalk of nettle (Urtica dioica L.) and an epoxy matrix. The aim of the investigation was to study the quality of the interface between the ultimate fiber of the nettle stem and the epoxy binder. The methods of optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM) were used. Ultimate fibers with a length of up to 70 mm were isolated from the stalks of nettles of early spring collection retracted in vivo. To obtain microplastics, a binder based on ED-20 epoxy resin and Etal-M7 cycloaliphatic hardener was used. The concentration of the reinforcing filler in the NFRP was 1% (wt.). This made it possible to arrange the fibers in the thickness of the matrix individually. without mutual influence on each other. On destroyed samples of microplastics, a polygonal cross-sectional shape of ultimate nettle fibers was revealed. The ribs of the fibers are rounded. The fiber lumen is narrow, slit-like, almost closed. The size of the crosssections of the fibers is from 20 to 30 microns, the size ratio (width-thickness) reaches 1: 1.5, the thickness of the fiber cell wall is from 5 to 12 microns, the width of the side faces of the fiber is from 10 to 20 microns. There is a microrelief on the lateral surface of the fibers with a deviation scale of the order of 1 µm to 100 nm or less. Fiber pulling upon fracture of a microplastic sample is very small and ranges from 1/20 to 1/30 of the cross-sectional dimension of the fiber. The nature of the fiber break is indicative of the fragile mechanism of fiber destruction. The fiber-matrix interface in the studied NFRP samples corresponds to the mechanical blocking mechanism. The interphase connection is sufficiently large and, when the microplastic sample is loaded, the fracture occurs along the fiber. The research results can be used to create a NFRPs based on natural fibers and an epoxy matrix.

Index terms: microplastic, reinforcing filler, ultimate fiber, nettle stalk, ED-20 epoxy resin, Etal-M7 cycloaliphatic hardener, fiber-matrix interface, scanning electron microscopy, experimental research

REFERENCES

1. Haldar, D., Purkait, M.K. A review on the environment-friendly emerging techniques for pretreatment of lignocellulosic biomass: Mechanistic insight and advancements (2021) Chemosphere, 264, 128523. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128523

2. Rogovina, S. Z., Prut, E. V., Berlin A. A. Composite Materials Based on Synthetic Polymers Reinforced with Natural Fibers. Polymer Science. Series A., - 2019. - Vol. 61. - no. 4. p. 417-438. DOI: 10.1134/S0965545X19040084

3. Charlet K., Jernot J.P., Eve S., Gomina M., Bréard J., Multi-scale morphological characterisation of flax: From the stem to the fibrils, Carbohydrate Polymers, 2010. V.82, № 1, pp. 54-61. DOI: 10.1016/j.carboh2010.04.022.

4. Madhu P, Sanjay MR, Senthamaraikannan P., Pradeep, S Saravanakumar S. S., Yogesha B. A review on synthesis and characterization of commercially available natural fibers: Part I. Journal of Natural Fibers, 2018. V 16 № 8 pp. 1132-1144. DOI: 10.1080/15440478.2018.1453433

5. Chashchilov D. V., Bychin N. V. Comparative study of morphology and geometric characteristics of natural fibers obtained by decortication of stubble straw of winter rye and triticale. South Siberian Scientific Bulletin, 2020. No. 6. - pp. 198-204. DOI: 10.25699/w2115-3964-4983-in (In Russian)

6. Mamun A.A., Heim H.P., Bledzki A.K. The use of maize, oat, barley and rye fibers as reinforcement in composites; in Biofiber Reinforcements in Composite Materials, Woodhead Publishing, 2015, P. 454-487. DOI: 10.1533/9781782421276.4.454.

7. Kassab, Z., Mansouri, S., Tamraoui, Y., Sehaqui, H., Hannache, H., Qaiss, AK., El Achaby, M. Identifying Juncus plant as viable source for the production of micro- and nano-cellulose fibers: Application for PVA composite materials development. Industrial crops and products. 2020. V.144. 112035. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.112035

8. Harwood J., Edom G. Nettle Fibre: Its Prospects, Uses and Problems in Historical Perspective. , Textile History, 2012.V. 43. №1. pp. 107-119. DOI: 10.1179/174329512X13284471321244

9. Pokhriyal M., Prasad L., Raturi H.P. An experimental investigation on mechanical and tribological properties of Himalayan nettle fiber composite, Journal of Natural Fibers, 2018. 15:5, 752-761, DOI: 10.1080/15440478.2017.1364202

10. Keijsers E.R.P., Yilmaz G., Van Dam J.E.G. The cellulose resource matrix / Carbohydrate Polymers, 2013. - 93 (1), pp. 9-21. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.08.110

11. Lev-Yadun, S. Plant fibers: initiation, growth, model plants, and open questions. Russian Journal of Plant Physiology. – 2010. V.57. - №3. C.305-315. DOI: 10.1134/S1021443710030015

12. Bourmaud, A., Shah, D.U., Beaugrand, J., Dhakal, H.N. Property changes in plant fibres during the processing of bio-based composites (2020) Industrial Crops and Products, 154, 112705. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.112705

13. Gorshkova, T. A. Mikshina, P. V.; Gurjanov, OP Formation of plant cell wall supramolecular structure. Biochemistry-Moscow – 2010. – V.75. - №2. – C. 159-172. DOI: 10.1134/S0006297910020069

14. Prasad L., Kumain A., Patel R.V., Yadav A., Winczek J. Physical and Mechanical Behavior of Hemp and Nettle Fiber-Reinforced Polyester Resin-based Hybrid Composites, Journal of Natural Fibers, (2020). DOI: 10.1080/15440478.2020.1821284

15. Buyukkaya K.; Guler B.; Koru M. Investigation of the Thermal and Mechanical Properties of Organic Waste Reinforced Polyester Composites. Iranian Journal of Science and Technology-Transactions of Civil Engineering. 2020. DOI: 10.1007/s40996-020-00517-3.15

16. Amiandamhen S. O., Meincken, M., Tyhoda L. Natural fibre modification and its influence on fibre-matrix interfacial properties in biocomposites materials. Fibers and polymers. – 2020. – V.21. -№4. pp. 677-689. DOI: 10.1007/s12221-020-9362-5

17. de Queiroz H.F.M., Banea M.D. & Cavalcanti D.K.K. Adhesively bonded joints of jute, glass and hybrid jute/glass fibre-reinforced polymer composites for automotive industry. Applied Adhesion Science 9, 2 (2021). DOI: 10.1186/s40563-020-00131-6.

18. Zhou Y., Fan M., Chen L. Interface and bonding mechanisms of plant fibre composites: an overview. Composites. Part B. – 2016. - V.101. pp. 31-45. DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.06.055.

19. Atyasova E. V., Blaznov A. N., Samoylenko V. V., Bychin N. V., Firsov V. V., Zhurkovsky M. E., Sakoshev Z. G. Research of rheological and physico-mechanical properties of binders with Etal hardeners. Glues. Sealants. Technologies. - 2020. - No. 10. - pp. 11-16. DOI: 10.31044/1813-7008-2020-0-10-11-16 (In Russian)

20. Morvan, C., Andeme-Onzighi, C., Girault, R., Himmelsbach, DS., Driouich, A., Akin, DE. Building flax fibres: more than one brick in the walls. Plant physiology and biochemistry 2003 V 41 pp 11-12 DOI: 10.1016/j.plaphy.2003.07.001

21. Lukesova H., Holst B. Is cross-section shape a distinct feature in plant fibre identification? Archaeometry. 2021. – V.63. -№ 1. – pp. 216-226. DOI: 10.1111/arcm.12604.

22. Hughes, M. Defects in natural fibres: their origin, characteristics and implications for natural fibre-reinforced composites. Journal of Materials Sciencei 47, 599–609 (2012). DOI: 10.1007/s10853-011-6025-3

Chashchilov Dmitry Viktorovich – Cand. of Technical Science, Leading Engineer, Laboratory of Materials Science of Mineral Raw Materials, IPCET SB RAS, tel. (3854) 305906, e-mail: labmineral@mail.ru; Associate Professor of the Department of Machines and Apparatus for Chemical and Food Production of the Biysk Technological Institute (branch) of AltSTU, w.t. (3854) 435299, e-mail: <u>mazhay@bti.secna.ru</u>.

Bychin Nikolai Valerievich - Senior Researcher, Laboratory of Materials Science of Mineral Raw Materials, IPCET SB RAS, tel (3854) 305906, e-mail: labmineral@mail.ru