

# ИЗВЛИЧАНЕ НА КЪСИ ЦЕЛУЛОЗНИ ВЛАКНА ОТ ШИШАРКИ НА ЧЕРЕН БОР (PINUS NIGRA) ЗА ВЛАГАНЕ КАТО АРМИРАЩА ФАЗА В ПОЛИМЕРНА МАТРИЦА

Владимир ВЛАДИМИРОВ<sup>1</sup>, Венцеслав СТОЯНОВ<sup>2</sup>

## РЕЗЮМЕ

В доклада е представен обзор за използването на естествени влакна в полимерни композити. Показана е възприетата класификация по произход на натуралните целулозни влакна. Направен е анализ на структурата и свойствата на целулозните влакна, както и принципите на извличане на влакна от растителни видове.

Представеното проучване за извличане на влакна от шишарки на черен бор (*Pinus Nigra*) се основава на възможността на възможността за използване на голямо количество отпаден материал, образуван в горските стопанства. Използвана е достъпна технология за извличане на влакната, като са определени добива и количествата на вложените ресурси.

Направеното предварително оценяване на получените влакна показва, че тяхната дължина варира от няколко милиметра до 15-30 mm, а радиусът нараства до около 1 mm в най-удебелената си част, т.е. влакната от шишарки на черен бор (*Pinus Nigra*) се класифицират като къси влакна. Препоръчително е влакната да бъдат охарактеризирани с по-прецизни лабораторни методи, чрез което да се определят техните химичен състав и микроструктура. Представеното изследване е и основа за продължаване на опитите за намиране на оптимална химична обработка на суровината, както и за търсене на по-усъвършенствани, механизирани методи за извличане на влакната, и за оползотворяване на отпадъчния продукт, получен след извличането на влакната.

**Ключови думи:** композитни материали, полимерна матрица, физико-механични свойства.

---

<sup>1</sup> докторант, инж., Висше строително училище „Л. Каравелов“, Строителен факултет, кат. „Технология и мениджмънт на строителството“, София 1373, ул. „Суходолска“ № 175, България; e-mail: vvladimirov1982@abv.bg.

<sup>2</sup> доцент, д-р инж., ВСУ „Л. Каравелов“, Стр. факултет, кат. „Технология и мениджмънт на строителството“, София 1373, ул. „Суходолска“ № 175 / Академия на МВР, факултет ПБЗН, кат. „Управление на безопасността и превенция“, София 1309, ул. „Пиротска“ № 17, България; e-mails: vensy.stoyanov@gmail.com, vensy.stoyanov@gmail.com

## 1. ЕСТЕСТВЕНИ ВЛАКНА В ПОЛИМЕРНИ КОМПОЗИТИ

Композитите са един от основните класове материали познати на човечеството още от древността. Полимерите, от своя страна, са сравнително нов материал разработен на основата на наблюденията на човека в микро-света на биологичните организми. Първи стъпки в науката за полимерите поставя Хенри Браконно, който през 1830 г. заедно с Кристиан Шонбейн, разработва полусинтетични производни на естествената целулоза.

Термореактивният фенолформалдехид е първия напълно синтетичен, термореактивен полимер, синтезиран от Лео Бакелан през 1907 г. Следствие на бурното развитие на науката за полимерите са разработени голям брой термореактивни и термопластични полимери с широк спектър от свойства и разнообразни приложения в различни сфери на бита на човека и може да се каже присъстват навсякъде в нашето ежедневие. В по-голямата си част синтетичните полимери са продукт на обработка на фосилни горива. Този факт, заедно с нарастващата загриженост за вредното им влияние върху живите организми и относително големия им период на разграждане, са причина за все по-усилено търсене на алтернативи. Една от тези алтернативи са полимерните композити. Влагането на различни пълнители и добавки в полимерни матрици намалява употребата на полимерни материали и елиминира недостатъците или подобрява някои от свойствата на чистите полимери. Още по-голям екологичен ефект се постига при използването на продукти от възобновяеми източници, като естествените (натуралните) влакна от растителен и животински произход. Поради своята достъпност и разпространеност по-широко приложение намират целулозните влакна (от растителни видове), докато животинските, които са на кератинова/протеинова основа, са по-слабо използвани, в т.ч. и за производство на композити.

Глобалният стремеж към екологично производство и прилагането на принципите на кръговата икономика са предпоставка за нарастващия брой на проучванията в областта на композитните материали, усилени с естествени влакна – влакна/нишки от възобновяеми източници, влагани като „армираща фаза“. Понастоящем естествените влакна са се обособили като отделен клон в съвременната наука за композитните материали със собствена номенклатура и особености. Най-често те се класифицират по своя произход (фиг. 1). Обикновено те отстъпват по своите физико-механични характеристики на влаганите в строителните материали неметални и полимерни (синтетични) влакна. Основните им предимства са: относително ниска плътност, високи специфична якост и специфичен модул на еластичност (табл. 1), незначително замърсяване на околната среда, съпътстващо процесите по добив и производство, нулев въглероден отпечатък, биоразградимост, добив от възобновяващи се източници, не представляват опасност за здравето, не амортизират технологичните съоръжения, ниска себестойност, и не на последно място имат добри топло- и звуко-изолационни качества произтичащи от естествената им структура, която представлява твърда клетъчна стена обрмачваща централен кух канал (лумен).



Фиг. 1. Класификация по произход на натурални целулозни влакна [1]

Таблица 1. Механични свойства на естествени влакна в сравнение с конвенционалните влакна, използвани за усилване на строителни материали [2].

произход/вид на влакната	плътност	удължение	якост на опън	модул на еластичност
	g/cm <sup>3</sup>	%	MPa	GPa
от памук	1,5-1,6	7,0-8,0	287-597	5,5-12,6
от юта	1,3	1,5-1,8	393-773	26,5
от лен	1,5	2,7-3,2	345-1035	27,6
от коноп	1,48	111,6	690	30-60
от рамия	1,5	3,6-3,8	400-938	61,4-128
от сизал	1,5	2,0-2,5	511-635	9,4-22,0
от кокосов орех	1,2	30,0	175	4,0-6,0
вискозни (корд)	1,52	11,4	593	11,0
мека дървесина крафт	1,5	—	1000	40,0
стъклени E-glass	2,5	2,5	2000-3500	70,0
стъклени S-glass	2,5	2,8	4570	86,0
арамидни (Dupont Kevlar-49)	1,4	3,3-3,7	3000-3150	63,0-67,0
въглеродни	2,05	1	1960	522

Като недостатъци на естествените влакна се разглеждат: тяхната нехомогенна структура, предвещаваща нелинейна работна диаграма и широките граници на вариране на стойностите на свойствата. Тези характеристики зависят от условията, при които се развиват и израстват растенията, и технологичните методи, използвани за извличането на влакната. Освен това малките дължини на влакната ограничават потенциала им като армираща фаза в полимерни композити [3]

В последните десетилетия са направени многобройни проучвания с различни видове естествени влакна, като резултатите за тяхното масово или специално използване са обнадеждаващи. Освен че не са използвани са изчерпани възможните варианти влагане на влакна от влакнодайни растения, все още няма строго дефинирана и уточнена теоретична основа по отношение на предварителното проектиране, за постигане на конкретни показатели на крайния продукт. Осезателен е и недостига на информация и разработки по тези въпроси и това определя необходимостта от допълнително изследване на проблема.

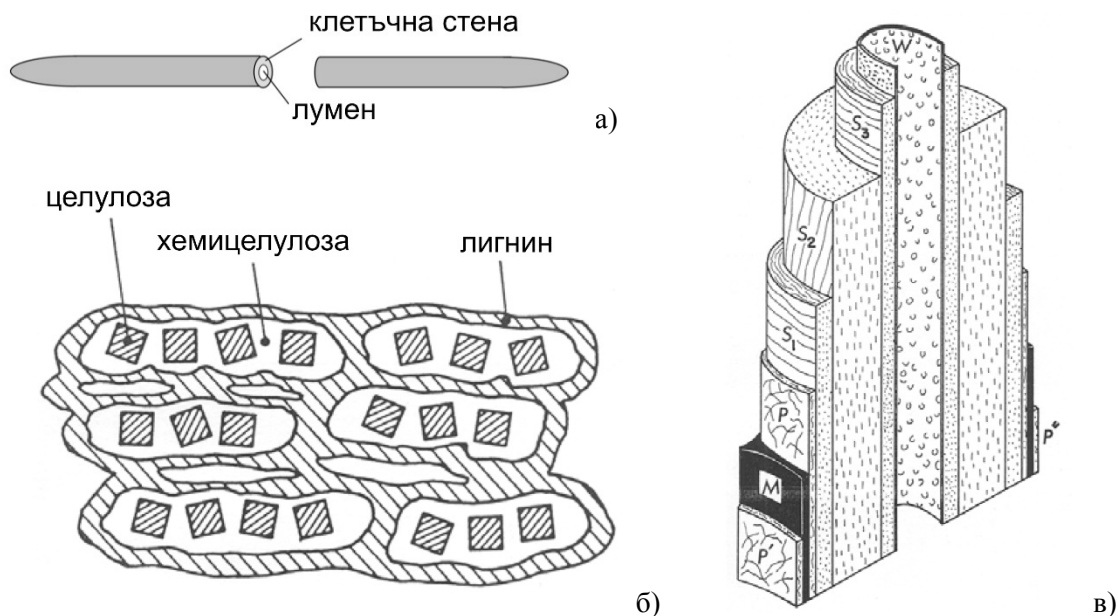
## 2. ЦЕЛУЛОЗНИ ВЛАКНА И МЕТОДИ ЗА ТЯХНОТО ИЗВЛИЧАНЕ

### 2.1. Структура и свойства на целулозни влакна

Органичният състав на растителните влакна включва следните основни компоненти: целулоза (26-90%), хемицелулоза (3-71,9%), лигнин(0,6-45%), пепел(0.6-20%), пектин (0,2-10%), восък (0,09-4%), и влага (2-83%) [4]. Механичните свойства на влакната се дължат на целулозата и хемицелулозата, докато лигнинът играе ролята на свързващо (циментиращо) вещество. Останалите компоненти нямат съществено влияние върху измеримите свойства на влакната и на полимерните композити, изготвяни на тяхна основа.

Макроструктурата на целулозните влакна е многопластова и е изградена около централен канал (лумен), по който се осъществява транспорта на хранителните вещества в растението. Около тази естествената кухина в центъра на структурата на влакното се формира първичната клетъчната стена на растителните влакна. В последствие се развива вторичната клетъчна стена, в радиално направление навътре към центъра на лумена, която намалява неговото сечение (фиг. 2а).

Съгласно възприетия микроструктурен модел на целулозните влакна, конфигурацията на главните органични компоненти на клетъчната стена (целулоза, хемицелулоза и лигнин) не са равномерно разпределени в обема, а присъстват като отделни фази на своеобразен натурален композит. Целулозата е армираща фаза, с изразена кристална структура, на аморфната матрица, съставена от хемицелулозата, лигнина и съществуващите примеси (фиг. 2б).



Фиг. 2. Структури на целулозното влакно: а) макроструктурен модел; б) организация на основните органични компоненти; в) микроструктурен модел [5]

Целулозните молекули представляват дълги верижни молекули от глюкозни мономери, които организирани в групи образуват т.нар. мицеларни нишки. Снопете от няколко мицеларни нишки се наричат микро-власинки, които са приети за най-малката градивна частица на целулозните вериги. От особено значение за якостно-деформационните свойства на влакната е ъгъла, който целулозните микровласинки сключват с надлъжната ос на влакното. Малките стойности на този ъгъл придават на влакната добри якостни и деформационни характеристики.

Според класическия модел, по време на растежа и развитието целулозното влакно е изградено само от един слой, наречен „първична клетъчна стена“. Целулозните микро-власинки в обема на този слой са с предимно напречна ориентация, което ограничава растежа на клетъчната стена в напречна посока. По този начин тя се развива само в надлъжна посока, променяйки първоначалната строго напречна ориентация на целулозните микро-власинки. След приключване на растежа и развитието се формират три отделни подслоя – S1, S2 и S3 (фиг. 2в).. Средният слой, S2, е с най-голяма дебелина и достига до 70 % от обема на стената. Ъглите на ориентация на микро-власинките в него са много малки, което придава на целулозните влакна силно анизотропни свойства. В слоеве S1 и S3 ориентацията на микро-власинките клони към изцяло напречно направление. Съществуват алтернативни модели, които предполагат постепенно и равномерно изменение на ориентацията на влакната по време на развитието на вторичните слоеве на клетъчната стена. По този начин се формира специфична спираловидна структура на клетъчната стена.

Шишарките се смятат за отпадъчен продукт на горските стопанства, количествата на който възлиза на милиони тонове годишно. Горските стопанства у нас имат установена практика по събирането на шишарки и семената от тях (т.нар. обезкаляване), което е добра възможност за намаляване разходите за добив на суровината за целулозни влакна. Тези факти, заедно с незадоволителния обем от проучвания в сферата на натуралните влакна дава повод да се проучи потенциала им като армираща фаза на полимерна матрица.

## 2.2. Принципи на извличането на влакна от растителните видове

Във връзка с проблема за извличане на влакна от растителни видове с цел влагането им като усиливаща/армираща фаза на полимерни композити, в практиката са се утвърдили няколко технологични методи. Те се разделят на механични, биологични и химични като в практиката най-често се използват различни техни вариации и комбинации.[3]

### **2.2.1. Механични методи за извличане на влакна**

Механичните методи за извличане на целулозни влакна се състоят в ръчни или механизирани способи за отделяне на влакнестата маса от тялото на растителния вид. Тези методи присъстват от древността в бита на човека, когато за извличане на целулозни влакна, растения като коноп, юта и др., са били оставяни да гният на открито или в езера, след което били обработвани с многократни удари с камък. В наши дни се използват специално пригодени механични уреди за изолиране на влакната – процес, известен още като декортификация.

### **2.2.2. Биологични методи за извличане на влакна**

Към биологичните методи се отнасят процесите рафиниране и накисване, при които се използват различни ензими от микроорганизми като плесени и бактерии. Накисването може да се осъществява по няколко начина.

Водата в езерата е с естествено съдържание на различни микроорганизми, които предизвикват биологични реакции при накисването на растителни видове в тях. Хранейки се с веществата, присъстващи в химичния състав на растенията, микроорганизмите в различна степен нарушават тяхната структура, позволявайки по-лесно отделяне на влакнестата маса. Процесът изисква големи количества вода и обикновено трае от 2 до 3 седмици при температура на водата около 30 °С. Като индикатор за състоянието на процеса може да се използва наблюдението на водородния показател (рН) на водата. При достигане на рН = 4,6-4,9 процесът трябва да се прекрати поради опасност от нежелани поражения върху влакната. Основният проблем при този метод е неравномерната геометрия на напречните сечения на растенията, което е предпоставка за различно протичане на процесите на гниене по дължина на растенията и оттук получаването на разнородни влакна..

Друг подход е оставянето на току-що отсечените растения на открито, като по този начин се позволява на росата по естествен начин да ги овлажни и да ускори развитието на микроорганизми. Този подход е значително опростен, но изисква по-продължителен период от време, достигащ няколко месеци.

Биологичният метод може да се реализира и в контролирана среда на чиста вода и предварително подобрени микроорганизми.

### **2.2.3. Химични методи за извличане на влакна**

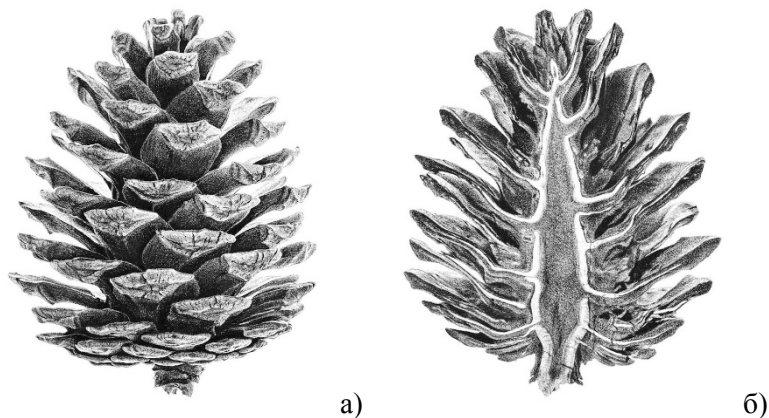
При химичните методи за извличане на целулозни влакна растенията отново се накисват в съдове (контейнери), съдържащи алкални или киселинни разтвори.

## **3. ИЗВЛИЧАНЕ НА ЦЕЛУЛОЗНИ ВЛАКНА ОТ ШИШАРКИ**

### **3.1. Шишарката като орган на растенията**

Шишарките са цвета на иглолистните дървета. По своята същност, те са репродуктивен орган и се разделят на мъжки и женски. Мъжките шишарки са с относително малки размери и произвеждат опрашващия прашец, наречен полен, който опложда женските шишарки, които са със значително по-големи размери и са вместилище на семената на дърветата. Химичният състав на женските шишарки е сходен с този на дървесното стъбло.

Шишарките имат характерна структура, състояща се от солидно стъбло, което минава по цялата дължина на шишарката с голям брой разклонения (листа), спираловидно разпределени около оста на стъблото (фиг. 3). Те представляват по-голямата част от масата на шишарката и изпълняват защитна функция на семената. Напречното сечение на стъблото е с променлива площ, намаляваща към върха на шишарката. Листата са широки с уголемени, апофизни образувания в краищата с ромбична форма и голяма твърдост, които завършват с шиповидни израстъци и са своеобразен щит на люспите. Броят на листата на шишарката варира в зависимост от големината и е в границите на 70 до 120 люспи.



Фиг. 3. Структура на шишарка на черен бор (*pinus nigra*): а) изглед от страни; б) надлъжен разрез [6]

Разклоненията на стеблото (листата), които се наричат люспи, както и самото стебло имат хетерогенна структура, която условно се състои от два материала: дървесна кора и бяла дървесина. Стеблото има силно изразена сърцевина от материал, наподобяващ дървесна кора и периферен слой от бяла дървесина. При люспите по-голямата част от обема е представена от дървесна кора, която обвива ядро, съдържащо от 10 до 15 броя влакна от бяла дървесина, разпределени във ветрилообразна конфигурация, следваща формата на листото.

### 3.2. Приложение на шишарките като пълнител на полимерни матрици

Към настоящия момент са правени проучвания за приложението на шишарките като пълнител на полимерни матрици, под формата на ситно смляно брашно и едронатрошени фракции. Получените резултати показват, че изследваните композити имат занижени нива на отлагане на формалдехидни изпарения, подобрена водоустойчивост, повишена термоустойчивост и завишени звукоизолационни свойства. Същевременно якостно-деформационни характеристики се намаляват, което вероятно се дължи на пониженото съдържание на целулоза за сметка на лигнин, смоли и различни примеси в състава на шишарките. Относително ниските механични свойства на напълнените полимерни композити са основната причина шишарките практически да не се използват за пълнител на полимерни матрици.

Органичният състав на влакната в люспите на шишарките съдържа значително по-големи количества целулоза, като именно там е съсредоточена по-голямата част от нейното количество в шишарката. Предимствата на влакната от шишарка са свързани с геометрията, морфологията на тяхната повърхност и разходите по събирането. Те са с приблизително еднакви дължини и диаметри, поради което не е необходимо допълнително фракциониране. Естествената им извивка, завитите им краища, както и разнообразната морфология на повърхностите им са предпоставка за добър принос на механично сцепление към адхезионното свързване с полимерните матрици. За допълнително увеличаване на адхезията може да се увеличи стройността им чрез намаляване на диаметрите им с предварителна обработка с химични вещества.

### 3.3. Предварителни експерименти за извличане на влакна от шишарки

Преди осъществяването на извличане на основното количество влакна от шишарки бяха направени опити изучаване ефекта от различни предварителни обработки на шишарките. Извършени бяха: продължително накисване на раздробени шишарки във вода, изваряване на цели шишарки под налягане, накисване в разтвори на натриев хидроксид (NaOH), както и продължително накисване на раздробени шишарки в разтвори на оцетна киселина (CH<sub>3</sub>COOH) за период от 2 месеца.

Допълнително шишарките бяха подложени на нагриване в микровълнова печка, като се установи, че тяхната обработваемост силно се влошава. Наблюденията показаха, че за изследвания период от време шишарките, които бяха подложени на накисване във вода и изваряване, запазиха своите

качествата. Накисването в разтвори на натриев хидроксид осезаемо подобри обработваемостта за много по-кратки срокове, но извлечените влакна се характеризираха със силно намален диаметър и здравина. Продължителното накисване в 6 % разтвор на оцетна киселина значително подобри технологичните свойства без видими промени и поражения върху влакната, което определи този метод да бъде избран за извличането на влакна от шишарки на черен бор (*pinus nigra*).

### 3.4. Извличане на целулозни влакна от шишарки на черен бор (*pinus nigra*)

За извличане на влакната в листата на шишарката, е възприета е комбинирана технология, състояща се от химични и механични методи и осъществявана с достъпни консумативи (оцетна киселина) и инструменти (чук, наковалня и клещи).

Предварително 10 броя произволно избрани шишарки се охарактеризират качествено и количествено (измерване на геометрични и масови характеристики) (фиг. 4). Всяка шишарка се измерва за да се снимат нейните приблизителни габаритни размери, след което тя се претегля. Шишарките се накисват в разтвор на оцетна киселина (6%) за период от 5 минути, след което се изваждат и се оставят да се изсушат на открито за 5 минути и отново се претеглят. Изсушените шишарки се раздробяват с последователни удари с чук върху наковалня, докато не се наруши структурата на вретеновидното стебло, чрез което се цели да се улесни отделянето на люспите. Люспите, като са в основата на шишарката са с незначителни размери и не са подходящи за обработка.



Фиг. 4. Предварително проучване на възможността за извличане на целулозни влакна от шишарки.



Фиг. 5. Геометрия на влакна от листо на шишарка на черен бор (*pinus nigra*).

#### **4. ДОБИВ НА ПЪЛНИТЕЛИ И ЦЕЛУЛОЗНИ ВЛАКНА ОТ ШИШАРКИ**

От една шишарка са подходящи за обработка приблизително 50-70 люспи. Установено бе, че при използваната методика 1 листо на шишарка се обработва от 1 човек за около 1 минута, т.е. за извличане на влакната от една шишарка е необходимо около 1 човечко часа. Това представлява около 600-1050 влакна с маса около 3 g.

Дължината на влакната варира от няколко милиметра до 15-30 mm. Те са с дъговидна форма с извивка с голям радиус по дължина на влакното и характерна огъвка в края с много малък радиус, наподобяваща кука (фиг. 5). Радиусът на влакната е променлив по продължение на оста и варира от 1 mm в най-удебелената част до части от милиметъра в най-тънката. По този начин коефициентът на стройност ( $l/d$ ) достига до стойности от около 60, което ги класифицира като къси влакна. Влакната имат неравномерна повърхност с подчертано неправилна и разнообразна топология.

#### **ИЗВОДИ**

Представеното проучване за извличане на влакна от шишарки на черен бор (*Pinus Nigra*) се основава на възможността на възможността за използване на голямо количество отпаден материал, образуван в горските стопанства. Използвана е достъпна технология за извличане на влакната, като са определени добива и количествата на вложените ресурси. Направеното предварително оценяване на получените влакна показва, че тяхната дължина варира от няколко милиметра до 15-30 mm, а радиусът нараства до около 1 mm в най-удебелената си част, т.е. влакната от шишарки на черен бор (*Pinus Nigra*) се класифицират като къси влакна. Препоръчително е влакната да бъдат охарактеризирани с по-прецизни лабораторни методи, чрез което да се определят техните химичен състав и микроструктура. Представеното изследване е и основа за продължаване на опитите за намиране на оптимална химична обработка на суровината, както и за търсене на по-усъвършенствани, механизирани методи за извличане на влакната, и за оползотворяване на отпадъчния продукт, получен след извличането на влакната.

#### **БЛАГОДАРНОСТИ**

Настоящият доклад е изготвен с финансовата подкрепа на проект „Получаване и изпитване на усилен с биовлакна полимерни композити“ (04/2019 на ВСУ „Любен Каравелов“), за което авторите изказват своите искрени благодарности.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

- [1] Pickering K. (ed.), *Properties and Performance of Natural-Fibre Composites*, Woodhead Publishing, 2008, 576 p.
- [2] Deo C.R., *Preparation and Characterization of Polymer Matrix Composite using Natural Fiber Lanatana-Camara*, PhD Thesis, National Institute of Technology, India, 2010, 246 p.
- [3] Spārniņš E., *Mechanical Properties of Flax Fibers and Their Composites*, PhD Thesis, Luleå University of Technology, Sweden, 2009, 203 p.
- [4] Sathishkumar T.P., P. Navaneethakrishnan, S. Shankar, R. Rajasekar, N. Rajini, *Characterization of Natural Fiber and Composites – A Review*, *The Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 32 (19), 2013, 1457-1476.
- [5] Madsen B., *Properties of Plant Fibre Yarn Polymer Composites: An Experimental Study*, PhD Thesis, Report BYG·DTU R-082, Technical University of Denmark, 2004, 206 p.
- [6] ‘Pine Cone Study’ by Mariya Rovenko, <http://mariya.rovenko.com/artworks/pine-cone-study-original/76x57cm>. August 2016 (посетена на 01.10.2019 г.)