

ОСНОВНІ ПРИНЦИПИ ОТРИМАННЯ ВОЛОКНИСТИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ВОЛОКОН ЛЬОНУ ОЛІЙНОГО

Незважаючи на те, що способи отримання натуральних волокон існують досить давно, теоретичні основи розроблення технології одержання волокна із заданими фізико-хімічними параметрами для виготовлення нових видів композиційних матеріалів на даний час відсутні. Впровадження розробленої технології дозволить по-новому побудувати асортиментну політику, виготовляти нові види виробів із вітчизняної екологічно чистої, натуральної сировини, що сприятиме забезпеченню економічної незалежності України у виробництві будівельних і армованих композиційних матеріалів та дозволить збільшити зайнятість сільгоспвиробників і працівників різних галузей промисловості.

Ключові слова: композиційні матеріали, льняне волокно, матриця, хімічна обробка.

A. V. SUKHOVII, I. O. MIENIAILO-BASYSTA, G. A. TIHOSSOVA

Kherson National Technical University

THE BASIS OF PRODUCING FIBROUS POLYMERIC COMPOSITES BASED ON OILSEED FLAX FIBER

Abstract - While methods of native fibres manufacturing have been existing enough for a long time theoretical bases of fibre technology development with set physical -chemical parameters for producing composites of new types are absent at present. Implementation of developed technology will allow in a new light to establish an assortment policy, to produce new types of goods from domestic ecologically clean, natural raw material that will promote ensuring economic independence of Ukraine in producing construction and reinforced composite materials and also will allow to increase employment of agricultural producers and employees of different industry branches.

Key words: composite materials, flax fiber, matrix, chemical treatment.

Постановка проблеми та її актуальність

Сучасна техніка пред'являє найрізноманітніші вимоги до полімерних матеріалів. Задовольнити ці вимоги можливо додаванням в полімер різних наповнювачів. Нині основними матеріалами, які використовують як наповнювачі у полімерних композиційних матеріалах є скло, графіт, алюміній, вуглець, бор і берилій. Проте, з огляду на світову кризу, при застосуванні в композиційних полімерних матеріалах природних волокнистих наповнювачів можливо досягти зменшення витрат на закупівлю сировини, а також більш безпечного виробництва та простішої утилізації. Тому, останнім часом, набуло значної актуальності використання природних волокнистих наповнювачів у полімерних композитах. В періодичній пресі частіше з'являються повідомлення про застосування в полімерних композиційних матеріалах такого природного волокнистого наповнювача, як бавовняний лінт, який є імпортованою сировиною. Таким чином, даний вид сировини необхідно замінити більш дешевою та доступною вітчизняною сировиною, яка не поступатиметься бавовні за фізико-механічними властивостями.

Виходячи з цього проблема забезпечення широкого промислового використання волокнистих матеріалів, які можуть скласти альтернативу бавовні, надзвичайно важлива. Тим часом, Україна має свою природну целюлозовмісну сировину, яка щорічно поновлюється, це льон олійний, який має кращі медико-біологічні та захисні властивості порівняно з бавовною. Зважаючи на такий унікальний комплекс властивостей льону як гігієнічність, висока міцність, низький електричний опір, комфортність, природна бактерицидність, зростає попит на цю сировину. У зв'язку з цим, в останні роки в усьому світі і, зокрема, в Україні значно збільшилися посіви даної культури. Слід зазначити, що волокно льону олійного може бути високоякісною сировиною для одержання целюлози та целюлозних напівфабрикатів, паперу, пряжі, а також текстильних матеріалів [1]. Крім того, сьогодні льняне волокно широко застосовується для армування композиційних матеріалів [2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій

У роботах зарубіжних та вітчизняних учених Mieleniak B., Bagley C., d'Anselme T., Guyader J. (США), Langer E. (Німеччина), Kathleen VDV. (Бельгія), Зеленецкий С. (Росія), Pallesen (Данія), Ton-That M.T., Denault J. (Канада) приведені результати модифікації натуральних волокон для виготовлення армованих волокнистими наповнювачами полімерних композиційних матеріалів, проте, в цих роботах не висвітлено основних принципів отримання полімерних композитів на основі волокон льону олійного [2-5].

Формулювання мети дослідження

Метою роботи є теоретичне обґрунтування принципів формування полімерних композиційних матеріалів на основі волокон льону олійного і основних вимог, які пред'являються до волокна і матриці, а також можливості заміни бавовняного лінту в якості наповнювача на волокно льону олійного.

Викладення основного матеріалу

Поєднання різнорідних речовин призводить до створення нового матеріалу, властивості якого кардинально відрізняються від властивостей кожного з його складових. Змінюючи склад матриці і наповнювача та їх співвідношення, орієнтацію наповнювача, отримують широкий спектр матеріалів з необхідними властивостями.

Отримання армованих волокнистих напівфабрикатів проводиться шляхом поєднання волокнистих наповнювачів з полімерною матрицею – це проміжна стадія в технологічному процесі отримання композиційних матеріалів або виробів.

Для отримання армованих волокнистих матеріалів використовують розплави термопластів, розчини або дисперсії рідких олигомерів – вихідних компонентів для реактопластів. Поєднання ведуть на машинах періодичної або безперервної дії, потім сушіння, при просочуванні розчинами або дисперсіями, і охолодження просоченого наповнювача [6].

Схему сучасного технологічного процесу виготовлення композитів з використанням натуральних волокон представлено на рис. 1.



Рис. 1. Технологічний процес виготовлення композитів на основі натуральних волокон [7]

Лубоволокнистий матеріал використовується в композиційних полімерних матеріалах не у вигляді сформованого нетканого матеріалу, а у вигляді суміші з нагрітим полімером. Виріб, до складу якого входять луб'яні волокна, а не скловолокно, є легшим і менш ламким. Тому композиційні матеріали, армовані рослинними волокнами, широко застосовуються в автомобільній промисловості у всьому світі. У результаті, крім зниження ваги деталей і всього екіпажу, скорочення витрат на паливо, необхідно відзначити значне поліпшення споживчих властивостей машини, зниження шуму, вібрації та покращення теплоізоляції. Армування пластиків натуральними волокнами, зокрема льоном, дає можливість суттєво спростити, на відміну від армування скловолокном, повторне використання деталей, що відпрацювали свій строк [8].

Армовані натуральними волокнами пластики також широко використовують у суднобудуванні, житловому та промисловому будівництві, військовій промисловості тощо.

Динамічний ріст застосування натуральних волокон у виробництві композитів пов'язаний головним чином з їх позитивними властивостями, до яких відносяться:

- натуральні волокна є екологічним матеріалом для природного середовища в кожній фазі виробництва, промислової переробки та утилізації;
- композити, армовані натуральними волокнами, за своїми властивостями подібні до композитів, армованих іншими хімічними волокнами;
- композити, армовані натуральними волокнами, більш еластичні, ніж зі скловолокном або вуглецевим волокном, а також під час їх розтріскування не виникає гострих країв та не виділяється токсичний пил;
- густина натуральних волокон нижче, ніж у скловолокна, що дозволяє знизити вагу композитів на 30–40% за тих самих властивостей;
- ціна композитів, на основі натуральних волокон, в 2-3 рази нижче, ніж композитів зі скловолокном;
- композити, армовані натуральними волокнами, знижують шум і механічну вібрацію, що має значення для автомобільної промисловості.

Але у випадку використання натуральних волокон виникають деякі проблеми, наприклад:

- якість натуральних рослинних волокон і ефективність їх виробництва дуже залежить від погодних умов і технологій, які застосовуються в сільському господарстві;
- перед промисловою переробкою необхідне сушіння натуральних волокон, а також під впливом вологи можлива зміна властивостей і розмірів полімерних композитів, армованих натуральними волокнами;
- слабе зв'язування натуральних волокон з полімерами викликає необхідність застосування адгезійних добавок, а також хімічної модифікації цих волокон [8].

Розглянемо основні вимоги для волокна та матриці при формуванні композиційних полімерних матеріалів.

Взаємодія волокон з матрицею повинна забезпечувати високу реалізацію механічних властивостей

волокон в армованому матеріалі і його монолітність. Для цього необхідні:

- хороша змочуваність волокон матрицею;
- висока адгезія між волокном і матрицею, яка характеризується зсувною міцністю на межі розподілу волокно-матриця;
- відсутність або мінімальна зміна властивостей волокон під впливом компонентів матриці;
- релаксація внутрішніх напруг в елементарному об'ємі волокно-матриця при термообробці або під впливом компонентів матриці та інші фактори.

В композиційних полімерних матеріалах, де лляні волокна присутні у якості армуючого матеріалу, набір полімерів, які підходять для використання, обмежений. Це пов'язано з тим, що при високих температурах (близько 220 °С) може початись піролітичний розклад лляного волокна. Тому найчастіше використовують поліолефіни або поліефіри, які мають більш низькі температури розм'якшення, ніж інші полімери [2]. Розклад компонентів целюлози викликає виникнення порожнин у структурі композита, що призводить до погіршення механічних властивостей. Таким чином, необхідно оптимізувати значення температури і тривалості процесу.

Компоненти композитів повинні бути сумісні, тобто вони не повинні розчинятись або іншим способом поглинати один одного. Властивості композиційних матеріалів не можливо визначити лише за властивостями компонентів, без урахування їх взаємодії [9].

Механічні властивості композитів, які містять короткі волокна, визначаються наступними показниками: фактором форми волокна, його концентрацією, орієнтацією, станом дисперсності, ступенем адгезії до матриці [10].

Змочування волокон матрицею визначає монолітність отриманого матеріалу. Ймовірність отримання пухирців газової фази і пропорційний склад у армованому матеріалі газових включень тим більше, чим гірше змочування.

Лляне волокно характеризується значно гіршою змочуваністю, ніж бавовняне. З метою підвищення змочуваності матеріалів у просочувальну композицію часто вводять поверхнево-активні речовини.

Адгезійна взаємодія волокна і матриці в композиті на межі волокно-матриця визначається декількома факторами:

- створенням хімічних зв'язків між компонентами – міжатомних або іонних;
- створенням міжмолекулярних зв'язків – ван-дер-ваальсових або вуглеводневих;
- фрикційною взаємодією поверхонь.

Найбільші значення адгезії при створенні хімічних зв'язків обумовлені наявністю на поверхні волокон реакційноздатних функціональних груп, які взаємодіють з компонентами реактопластів. У такому випадку армуючий наповнювач, зберігаючи свої механічні характеристики, утворює моноліт з матрицею.

З метою покращення адгезії між гідрофільним льоном і гідрофобною матрицею полімеру лляні волокна або лляну целюлозу піддають різноманітним видам хімічної обробки: обробка силанами, ангідридами, лугами, бензоілювання, ацилювання тощо.

При обробці силанами силан гідролізується, формуючи реактивний силанол, а потім адсорбується на поверхні волокна. При такій модифікації лляних волокон силанами спостерігається підвищення міцності волокна, вологопоглинання і опору грибок для композитів з епоксидними смолами.

При обробці ангідридами існують два механізми модифікації: а) обробка метакриловим ангідридом; б) обробка пропіономим ангідридом. При такій обробці, завдяки високому ступеню адгезії, між волокном та полімером спостерігається виникнення міцних хімічних зв'язків у сполуках.

Важливою модифікацією волокна є лужна обробка, при якій видаляється певна кількість лігніну, воску і масел, що покривають зовнішню поверхню клітинної стінки волокна, відбувається деполімеризація целюлози. Обробка волокна натрій гідроксидом сприяє іонізації гідроксильної групи до утворення алкоголяту. Таким чином, така обробка безпосередньо впливає на целюлозне волокно, ступінь полімеризації та видалення лігніну, підвищує поверхневу шорсткість. Відбувається підвищення реакційної здатності та змочуваності волокна.

Лужна обробка сприяє руйнуванню пучків волокон з утворенням менших волокон, що підвищує площу поверхні, яка доступна для контакту з матрицею. Таким чином, видаляються природні та штучні домішки.

Наступний вид обробки – це бензоілювання. Найчастіше для обробки целюлозного волокна використовується бензоіл хлорид, в результаті чого знижується гідрофільність волокна, таким чином підвищується його сумісність з матрицею [11].

Узагальнюючи вищевикладене, можна зробити висновок, що тільки на основі ретельного вивчення хімічних та фізичних властивостей природних волокнистих наповнювачів і полімерної матриці можливо сформулювати основні принципи одержання полімерних композиційних матеріалів на основі волокон льону олійного.

Висновки

Для створення інноваційних полімерних композиційних матеріалів на основі волокон льону олійного, необхідно сформулювати теоретичне підґрунтя розробки ресурсозберігаючої технології підготовки поверхонь наповнювачів із луб'яних волокон для одержання сировини зі специфічними властивостями, які за мікроструктурою відповідали б типу матеріалу, що проектується. Тому розроблення

основних принципів отримання волокнистих полімерних композитів на основі волокон льону олійного є актуальним завданням сьогодення для декількох суміжних галузей науки. Також важливим питанням є заміна імпортованого бавовняного лінту на дешеву, екологічно чисту вітчизняну сировину – волокно льону олійного та створення державних стандартів, які будуть визначати якість інноваційної продукції з неї.

Література

1. Інноваційні технології одержання нетканих та целюлозовмісних матеріалів з льону олійного : монографія / Л.А. Чурсіна, Г.А. Тіхосова, Т.М. Головенко, І.О. Меньяло-Басиста ; під ред. Л.А. Чурсіної. – Херсон : Олді-плюс; 2014. – 341 с.
2. Живетин В.В. Масличный лён и его комплексное развитие / В.В. Живетин, Л.Н. Гинзбург. – М. : ЦНИИЛКА, 2000. – 389 с.
3. Mieleniak B. Low-cost «Compak» board based on vegetable fiber. Wood Bas. Pan. Int. 1985, № 1. 8 p.
4. Bagley C., T. d'Anselme, J. Guyader Properties of Flax Fibre-Reinforced Composite Materials. Works of INF, 1997. P. 385-386.
5. Kathleen VDV. Research on the use of flax as reinforcement for thermoplastic pultruded composites. The 1-st Nordic Conference on flax and hemp processing. Belgium, 1998. 7 p.
6. Перевозников В.Н. Технологии производства и использования материалов из льна в машиностроении / В.Н. Перевозников, Н.Г. Винченко, Э.В. Новиков // Льноводство: реалии и перспективы : материалы международной научн.-практ. конф., Устье, 25–27 июня, 2008 г. / НАН Беларуси, РУП «Институт льна». – Могилев, 2008. – С. 341–351.
7. Behalec L., Lenfeld P., Seidl M., Bobec J., Ausperger A. Friction properties of composites with natural fibres, Synthetic and biodegradable polymer matrix. Nanocon. 2012, № 10. P. 23–25.
8. Мясоедова В.В. Особенности физико-химических свойств композиций на основе смесей целлюлоза/этилцеллюлоза - синтетические полимеры / В.В. Мясоедова, Л.Р. Люсова // IV всероссийская научная конференция (с международным участием) «Физико-химия процессов переработки полимеров» : науч. конф., 5 – 8 октября 2009 г. : тез. док. – Иваново, 2009. – С. 7-8.
9. Неметаллические конструкционные материалы [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://matved2010.narod.ru/Glava6.html>.
10. Пугачева И.Н. Модификация бутадиен-стирольного каучука многофункциональными добавками из вторичных полимерных материалов при создании эластомерных композиций : дис. ... доктора техн. наук : 05.17.06 / Пугачева Инна Николаевна. – Воронеж, 2014. – 420 с.
11. Jinchun Zhu., Huijun Zhu., James N., Hrushikesh A. Eco-challenges of bio-based polymer composites. Materials. 2013, № 6. P. 5171-5198.

References

1. Chursina L. A., Tikhosova G. A., Golovenko T. M., Mienaiilo-Basyista I. O. Innovatsiini tekhnologii oderzhannia netkanykh ta tseliulozovmisnykh materialiv z lonu oliinogo: monografiya. Kherson, «Oldi-plius», 2014, 341 p.
2. Zhivetin V. V. Maslichny'j Lyon I ego kompleksnoe razvitie. Moskva, CNIILKA, 2000, 389 p.
3. Mieleniak B. Low-cost «Compak» board based on vegetable fiber / B. Mieleniak // Wood Bas. Pan. Int. – 1985, № 1. – 8 p.
4. Bagley C. Properties of Flax Fibre-Reinforced Composite Materials / C. Bagley, T. d'Anselme, J. Guyader // Works of INF, 1997. – P. 385-386.
5. Kathleen VDV. Research on the use of flax as reinforcement for thermoplastic pultruded composites / VDV. Kathleen // The 1-st Nordic Conference on flax and hemp processing. – Belgium, 1998. – 7 p.
6. Perevoznikov V. N., Vinchenok N. G., Novikov E'. V. Tekhnologii proizvodstva i ispol'zovaniia materialov iz l'na v mashinostroenii. L'novodstvo: realii i perspektivy': Materialy' mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferency'i, RUP «Institut l'na», Mogilyov, 2008, pp.341-351.
7. Behalec L., Lenfeld P., Seidl M., Bobec J., Ausperger A. Friction properties of composites with natural fibres, Synthetic and biodegradable polymer matrix. Nanocon. - 2012, № 10. - P. 23-25.
8. Мясоедова В. В., Люсова Л. Р. Особенности физико-химических свойств на основе смесей целлюлоза/этилцеллюлоза – синтетические полимеры. IV всероссийская научная конференция (с международным участием) «Физико-химия процессов переработки полимеров», Иваново, 2009, pp. 7-8.
9. Неметаллические конструкционные материалы. URL: <http://matved2010.narod.ru/Glava6.html>.
10. Пугачева И. Н. Модификация бутадиен-стирольного каучука многофункциональными добавками из вторичных полимерных материалов при создании эластомерных композиций: дис. доктора техн. наук / - Voronezh, 2014. – 420 p.
11. Jinchun, Zhu.; Huijun, Zhu.; James, N.; Hrushikesh, A. Eco- challenges of bio-based polymer composites. Materials. - 2013, № 6. - P. 5171-5198.

Рецензія/Peer review : 3.3.2015 p. Надрукована/Printed :7.4.2015 p.
Рецензент: д.т.н. Тіхосова Г.В.