

УДК 677.11.021

А.В. СУХОВИЙ, Г.А. ТИХОСОВА  
Херсонський національний технічний університет

## **ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ПІДГОТОВКИ ВОЛОКНИСТИХ НАПОВНЮВАЧІВ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ**

*У роботі поставлено завдання розробити теоретичні основи технології одержання волокна із заданими фізико-хімічними параметрами для одержання нових видів композиційних матеріалів. Завдяки цьому стане можливим виготовлення нових видів продукції із вітчизняної екологічно чистої, натуральної сировини, що сприятиме забезпеченню економічної незалежності України у виробництві будівельних і армованих композиційних матеріалів.*

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

А.В. СУХОВИЙ, А.А. ТИХОСОВА  
Херсонский национальный технический университет

## **ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ПОДГОТОВКИ ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ**

*В работе поставлена задача разработать теоретические основы технологии получения волокна с заданными физико-химическими параметрами для получения новых видов композиционных материалов. Благодаря этому станет возможным изготовление новых видов продукции из отечественного экологически чистого натурального сырья, что будет способствовать обеспечению экономической независимости Украины в производстве строительных и армированных композиционных материалов.*

*Ключевые слова: композитные материалы, льняное волокно, матрица, химическая обработка.*

A.V. SUKHOVII, G.A. TIHOVA  
Kherson National Technical University

## **THEORETICAL PRECONDITIONS OF PREPARATION FIBROUS FILLERS FOR PRODUCING OF POLIMERIC COMPOSITES**

*The aim of the work is to develop theoretical bases of technology of receiving fiber with the set physical and chemical parameters for receiving new types of composite materials. Thanks to that production of new types of production from domestic environmentally friendly natural raw materials that will promote ensuring economic independence of Ukraine in production of the construction and reinforced composite materials will become possible.*

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

### **Постановка проблеми та її актуальність**

Для армування волокнистих композитів у якості наповнювачів зазвичай використовують скло, графіт, алюміній, вуглець, бор і берилій. Але використання природних волокнистих наповнювачів у виробництві полімерних композиційних матеріалів дає можливість одержання матеріалів, які володітимуть властивостями, які значно перевищують верхні та нижні границі властивостей вихідних компонентів. До того ж, у випадку використання природних наповнювачів має місце зниження витрат на закупівлю сировини, більш безпечно виробництво та простіша утилізація. Тому актуальність використання природних волокнистих наповнювачів у полімерних композитах зростає.

Нині застосовують такий природний волокнистий наповнювач, як бавовняний лінт, який є імпортованою сировиною, тому його необхідно замінити більш дешевою та доступною вітчизняною сировиною. З іншого боку, враховуючи унікальний комплекс властивостей льону олійного, попит на цю сировину швидкими темпами зростає. Як відомо, на сьогодні в усьому світі значно збільшилися посіви даної культури. Відомо, що волокно льону олійного після відповідної підготовки може бути високоякісною сировиною для одержання целюлози та целюлозних напівфабрикатів, паперу, пряжі, а також текстильних матеріалів [1]. Сфера застосування лляного волокна продовжує розширюватись і сьогодні у всьому світі його широко застосовують для армування композиційних матеріалів у автомобільній, авіаційній промисловості тощо [2].

### **Аналіз останніх досліджень і публікацій**

Вченими у всьому світі, зокрема, Langer E. (Німеччина), Kathleen VDV. (Бельгія), Ton-That M.T., Denault J. (Канада), Mieleniak B., Bagley C., d'Anselme T., Guyader J. (США), Pallesen (Данія), Зеленецьким С. (Росія) успішно проводяться дослідження з модифікації природних волокон задля

одержання полімерних композиційних матеріалів з натуральними волокнами у якості наповнювачів, але теоретичні основи виготовлення полімерних композиційних матеріалів, які армовані натуральними волокнами в них не викладено [2-5].

#### **Формулювання мети дослідження**

Метою роботи є теоретичне обґрунтування основ формування полімерних композиційних матеріалів з волокон льону олійного, а також основних методів додержання вимог, які пред'являються до волокна і полімерної матриці, з метою заміни бавовняного лінту в якості наповнювача на волокно льону олійного.

#### **Викладення основного матеріалу**

Відомо, що отримання армованих волокнистих напівфабрикатів проводиться шляхом поєднання волокнистих наповнювачів з полімерною матрицею. 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.

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

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. 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 [7].

Швидкий 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.

Проте при використанні 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.

Властивості отриманого композиційного матеріалу залежать від вибору вихідних компонентів і їх співвідношення, взаємодії між ними, виду і розташування волокон у армуючому наповнювачі, методу і технологічних режимів виготовлення виробу: тиску, температури, часу, додаткової обробки виробу і ряду інших факторів.

Важливим при створенні композитів є взаємодія і взаємовплив компонентів в елементарному об'ємі волокно-матриця (сполучне). Чим вище необхідні властивості отриманого композита конструкційного призначення, тим більш складний комплекс вимог повинен витримуватися при виборі вихідних компонентів, без виконання яких неможливо отримувати якісні вироби. Розглянемо основні вимоги для волокна та матриці при формуванні композиційних полімерних матеріалів.

Довжина волокон має знаходитись в межах від 3 до 20 мм. У якості матриці зазвичай використовуються фенол-формальдегідні, інколи – меламінові, епоксидні та інші термореактивні смоли. Вміст матриці складає 40-50 % мас.

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.

Механічні властивості композитів, які містять короткі волокна, визначаються наступними показниками: фактором форми волокна, його концентрацією, орієнтацією, станом дисперсності, ступенем адгезії до матриці [8]. 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.

Фізико-механічні властивості композитів значним чином залежать від відносного вмісту компонентів. Згідно правилу «суміші», чим більше вміст волокон, тим вище густина їх упаковки, тим більш високими (при інших однакових умовах) повинні бути модуль пружності і міцність композитів.

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

Незважаючи на принципову придатність тих або інших компонентів для створення волокнистих полімерних композитів, часто необхідна модифікація поверхні волокон або складу полімерної матриці для покращення змочуваності та адгезії. З метою покращення адгезії між гідрофільним льоном і гідрофобною матрицею полімеру льняні волокна або льняну целюлозу піддають різноманітним видам хімічної обробки: обробка силанами, лугами, бензоілювання, ацилювання тощо. Розглянемо теоретичні основи даних процесів.

При обробці волокон силанами спостерігається підвищення адгезії і покращуються механічні властивості отримуваних сполук. Силан гідролізується, формуючи реактивний силанол, а потім адсорбується на поверхні волокна. Водневі зв'язки, сформовані між адсорбованим силанолом і гідроксильними групами льняних волокон, можуть бути далі перетворені в ковалентні зв'язки за допомогою нагрівання оброблених волокон до високої температури. Схему хімічної реакції цього процесу подано на рис. 1:

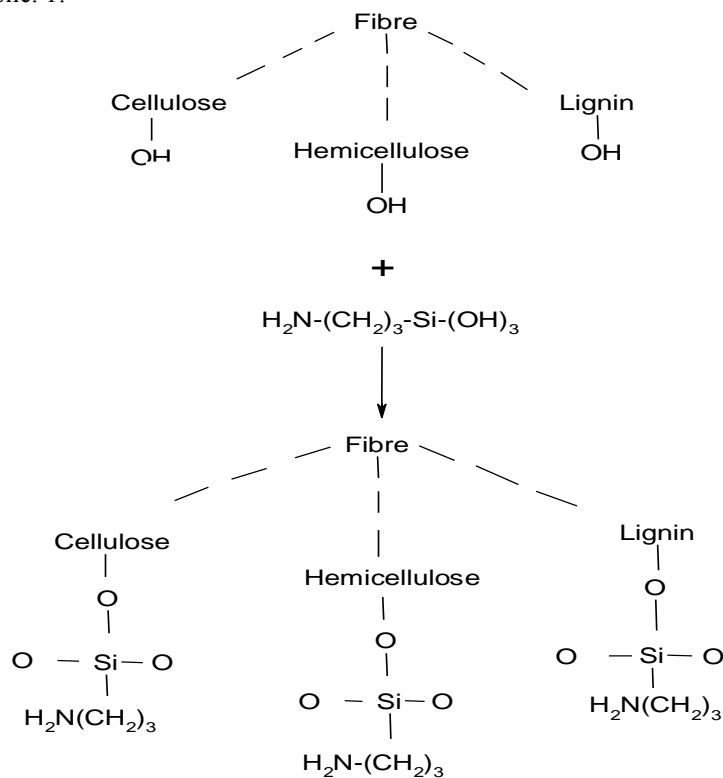
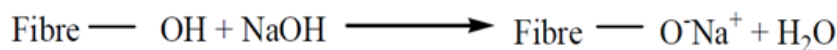


Рис. 1. Взаємодія силанів (амінопропілтригідросилана) з компонентами льняного волокна

При такій модифікації льняних волокон силанами спостерігається підвищення міцності волокна, вологопоглинання і опору грибкам для композитів з епоксидними смолами.

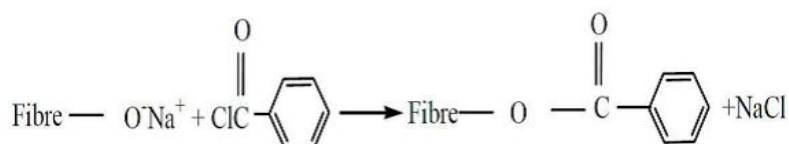
Важливою модифікацією волокна є лужна обробка, при якій видаляється певна кількість лігніну, воску і масел, що покривають зовнішню поверхню клітинної стінки волокна, відбувається деполімеризація целюлози. Обробка волокна натрій гідроксидом сприяє іонізації гідроксильної групи до утворення алкомуляту. Таким чином така обробка безпосередньо впливає на целюлозне волокно, ступінь полімеризації та видалення лігніну, підвищує поверхневу шорсткість. Відбувається підвищення реакційної здатності та змочуваності волокна. У результаті лужної обробки відбувається реакція, яку подано на рис. 2:



**Рис. 2. Хімічна реакція процесу лужної обробки льняного волокна**

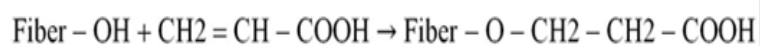
Лужна обробка сприяє руйнуванню пучків волокон з утворенням менших волокон, що підвищує площу поверхні, яка доступна для контакту з матрицею. Таким чином видаляються природні та штучні домішки, тобто здійснюється груба підготовка поверхні.

Наступний вид обробки – це бензоїлювання. Найчастіше для обробки целюлозного волокна використовується бензоїл хлорид, в результаті чого знижується гідрофільність волокна, таким чином підвищується його сумісність з матрицею. Схему процесу подано на рис. 3:



**Рис. 3. Реакція між гідроксильними групами целюлози і хлоридом бензолу**

Реакція ацилювання ініціюється вільними радикалами молекули целюлози. Ацилювання сприяє формуванню ковалентного зв'язку, завдяки чому підвищуються границя міцності і модуль Юнга волокна. Схему реакції відображена на рис. 4:



**Рис. 4 Схему реакції між гідроксильними групами целюлози і акриловою кислотою [9]**

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

#### **Висновки**

Задля одержання нових полімерних композиційних матеріалів на основі волокон льону олійного, необхідно сформулювати теоретичні передумови процесу їх створення. Тому розробка основних принципів отримання волокнистих полімерних композитів на основі волокон льону олійного є актуальним завданням сьогодення. Не менш важливим питанням є заміна імпортованого бавовняного лінту на дешеву, екологічно чисту вітчизняну сировину – волокно льону олійного.

#### **Список використаної літератури**

1. Чурсіна Л.А., Тіхосова Г.А., Головенко Т.М., Меньяло-Басиста І.О. Інноваційні технології одержання нетканих та целюлозовмісних матеріалів з льону олійного [Текст]. 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 / 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. Перевозников В.Н., Винченко Н.Г., Новиков Э.В. Технологии производства и использования материалов из льна в машиностроении / В.Н. Перевозников, Н.Г. Винченко, Э.В. Новиков // Льноводство: реалии и перспективы: Материалы международной науч.-практ. конф. Устье, 25–27 июня, 2008 г. / НАН Беларуси, РУП «Институт льна». – Могилев, 2008. – С. 341–351.
7. Мясоедова В.В., Люсова Л.Р. 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.
8. 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.
9. Jinchun, Zhu.; Huijun, Zhu.; James, N.; Hrushikesh, A. Ecochallenges of biobased polymer composites. Materials. – 2013, № 6. – P. 5171-5198.