ISSN 1813 - 6796
ВІСНИК КНУТД №3 (98), 2016

Матеріалознавство, швейне і текстильне виробництво. Метрологія та сертифікація
Materials Science, Textile and Apparel Manufacturing. Metrology, testing and quality certification

УДК 677.11.021

СУХОВІЙ А. В., ТІХОСОВА Г. А., КРУГЛИЙ Д. Г.
Херсонський національний технічний університет

МОДИФІКАЦІЯ ПРИРОДНИХ ВОЛОКНИСТИХ НАПОВНЮВАЧІВ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОЯКІСНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Мета. *Аналіз існуючих досліджень з модифікації природних волокнистих наповнювачів та результатів систематичних досліджень, які проведені науковцями кафедри товарознавства, стандартизації та сертифікації Херсонського національного технічного університету.*

Методика. *Для визначення вмісту целюлози використовували метод Вільштеттера-Шудля, вміст пектину визначали йодометричним методом, а лігнін – гідролітично-ваговим способом.*

Результати. *В результаті підвищення адгезії полімерної матриці до волокна льону олійного, отриманого за новим способом, одержані полімерні композиційні матеріали перевершують за своєю якістю композити на основі імпортованого бавовняного лінту.*

Наукова новизна. *Вперше одержано експериментальні зразки полімерних композиційних матеріалів високої якості з наповнювачем із волокна льону олійного, яке отримане за новим способом хімічної обробки.*

Практична значимість*. Застосування нових фізико-хімічних методів модифікації поверхні лляних волокон за допомогою попереднього їх оброблення хімічними композиційними препаратами дозволить замінити імпортовану сировину для створення полімерних композиційних матеріалів – бавовну, на дешеву вітчизняну сировину – волокно льону олійного. Також це сприятиме повному та комплексному використанню стебел льону олійного та дозволить збільшити зайнятість сільгоспвиробників і працівників різних галузей промисловості.*

Ключові слова: *волокно льону олійного, полімерні композиційні матеріали, модифікація, адгезія, змочуваність.*

Вступ. Невпинний розвиток науково-технічного прогресу пред’являє нові і все більш високі вимоги до фізико-механічних властивостей нових полімерних композиційних матеріалів широкого вжитку. Це, в свою чергу, обумовлює актуальність задачі створення нових та екологічних полімерних композиційних матеріалів з високими фізико-механічними властивостями. Одним із перспективних методів структурної модифікації є введення в полімерну матрицю наповнювачів різного типу, що дає можливість одержання матеріалів, які володітимуть принципово новими властивостями. Для армування композитів використовують природні та синтетичні волокна або ниткоподібні кристали. Навіть невелика їх кількість у матеріалі такого типу істотно покращує його механічні властивості. Можливість зміни при армуванні орієнтації волокон, їх розміру та концентрації дозволяє ще ширше варіювати властивості композитного матеріалу. Відомо, що основними матеріалами, які використовують як наповнювачі на сьогодні є скло, графіт, алюміній, вуглець, бор і берилій. Проте, при застосуванні в композиційних полімерних матеріалах природних волокнистих наповнювачів, таких як лляне волокно або целюлоза, можливо досягти більш безпечного виробництва, простішої утилізації та зменшити витрати на закупівлю сировини.

Але при застосуванні природних волокнистих наповнювачів в більшості випадків відсутня адгезія між природною целюлозою і полімерною матрицею, що потребує розроблення нових методів модифікації поверхні. Методологія обробки наповнювачів із заданими фізико-хімічними параметрами, які забезпечать підвищення адгезії, недостатньо розроблена. Причини відсутності адгезії ставлять перед дослідниками як теоретичні, так і практичні завдання. З точки зору теоретичних досліджень необхідно встановити причини відсутності адгезії відомих природних наповнювачів до полімерної матриці, тобто встановити, які функціональні групи підвищують адгезію, якою має бути поверхня волокна та його хімічний склад. Щодо практичних питань, які потребують вирішення: яким шляхом можна підвищити адгезію природних волокнистих наповнювачів до полімерної матриці для формування високоякісних полімерних композиційних матеріалів.

Для вирішення теоретичних питань проаналізуємо світовий досвід відомих вчених, які займались дослідженням теоретичних основ взаємодії природних наповнювачів із полімерною матрицею.

Закордонними вченими Jinchun Zhu, Huijun Zhu, James Njuguna, Hrushikesh Abhyankar проведені дослідження з одержання полімерних композиційних матеріалів з природними волокнистими наповнювачами на основі волокна льону. Також в цій роботі висвітлено існуючі способи модифікації природних волокнистих наповнювачів. Але ця робота потребує продовження, оскільки в ній докладно описано процес отримання композитів, але не розкрито механізм взаємодії целюлози з полімерною матрицею [1,2].

Робота вченого Hongsheng Luo присвячена дослідженню властивостей полімерних композиційних матеріалів з використанням целюлози в якості наповнювача. Проте в цих дослідженнях не вивчено механізм взаємодії целюлози з полімерною матрицею [3].

Внесок закордонних вчених Behalec L., Lenfeld P., Seidl M., Bobec J полягає в детальному вивченні фізико-хімічних властивостей композитів на основі різних натуральних волокон та висвітленні технологічного процесу одержання полімерних композиційних матеріалів. Проте вищевказаними вченими не проведено досліджень з модифікації природних волокнистих наповнювачів з метою підвищення адгезії целюлози волокна до полімерної матриці [4].

У свою чергу вченими Luyt A. S., Malunka M. E. були проведені дослідження з отримання полімерних композиційних матеріалів з використанням короткого волокна сизалю як наповнювача та полімерної матриці з поліпропілену та досліджено вплив хімічної модифікації наповнювачів на якість отриманих композитів. Але в цій роботі не проведено досліджень з отримання композитів на основі інших натуральних волокон [5].

Постановка завдання. Метою роботи є теоретичні та експериментальні дослідження модифікації природних волокнистих наповнювачів для формування полімерних композиційних матеріалів.

З метою покращення адгезії між гідрофільним льоном і гідрофобною матрицею полімеру льняні волокна (льняну) целюлозу піддають різноманітним видам хімічної обробки.

При обробці волокон силанами спостерігається підвищення адгезії і покращуються механічні властивості отримуваних сполук. Силан, при взаємодії з целюлозою та іншими компонентами лляного волокна, 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.

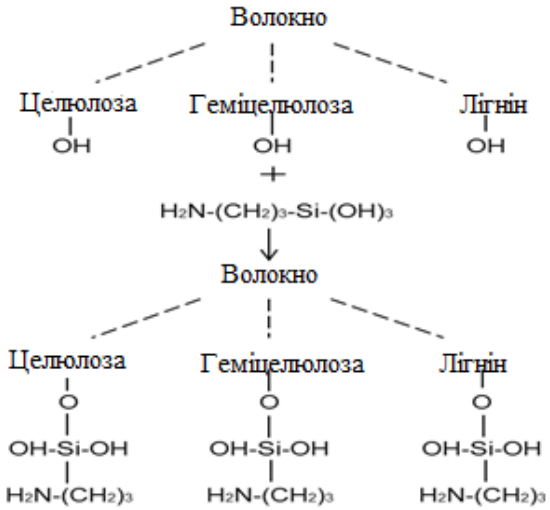

Рис. 1. **Взаємодія силанів (амінопропілтригідроксисилана) з компонентами лляного волокна**

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

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

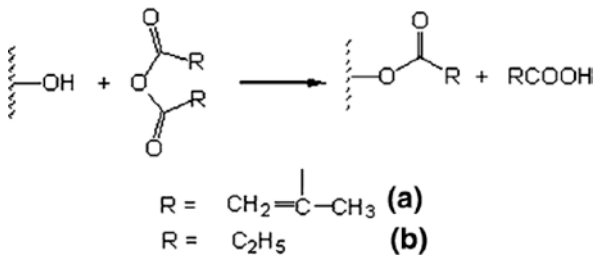

Рис. 2. **Схема реакції між ОН-групами льняної целюлози і: а)ангідридом метакрилової кислоти; б) ангідридом пропіонової кислоти [5]**

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. В результаті лужної обробки протікає наступна хімічна реакція:

Рис. 3. **Схема реакції лужної обробки 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 хімічної обробки – це бензоілювання. Найчастіше для обробки целюлозного волокна використовується бензоіл хлорид, в результаті чого знижується гідрофільність волокна, таким чином підвищується його сумісність з матрицею.

Реакція ацилювання сприяє формуванню ковалентного зв'язку, завдяки чому підвищуються границя міцності і модуль Юнга волокна.

Всі вищезазначені методи хімічної обробки природних волокон є екологічно небезпечними, супроводжуються застосуванням токсичних хімічних речовин, потребують високих енергетичних та ресурсних витрат, застосування спеціальних лабораторій та обладнання для модифікації [5].

Результати дослідження. На базі кафедри товарознавства, стандартизації та сертифікації Херсонського національного технічного університету (ХНТУ) були проведені систематичні дослідження з модифікації короткого льоноволокна різними методами, за допомогою яких отримано котонізоване лляне волокно для текстильної промисловості [6].

Більш глибокі дослідження проведені в ХНТУ з модифікації лляних волокон за допомогою різних хімічних композиційних препаратів. В результаті цих досліджень визначено, що волога обробка лляного волокна хімічними композиційними препаратами, зокрема, на основі карбаміду та коттоклорину, позитивно впливає на видалення супутників целюлози. Результати визначення зміни хімічного складу лляної сировини після вологої обробки відображено в таблиці 1.

Таблиця 1

Зміна хімічного складу лляної сировини в процесі вологої обробки хімічними композиційними препаратами

	Целюлоза, %	Пектин, %	Лігнін, %
Волокно льону олійного до вологої обробки	81,27	5,46	1,37
Волокно льону олійного після вологої обробки	98,54	в залишку	0,81

Таким чином, відбувається розблокування функціональних груп целюлози у складі волокна, завдяки чому значно підвищується змочуваність лляного волокна, яка після вологої обробки становить 105,43 г, тоді як змочуваність для необробленого волокна – 12,3 г, а вміст альфа-целюлози після вологої обробки – 98,20 %. Завдяки покращенню вищеназваних показників, можна припустити, що адгезія целюлози волокна до полімерної матриці підвищиться.

В умовах підприємства ДП «Пластмас» ТОВ «ТД Пластмас-Прилуки» (м. Прилуки Чернігівської області) було виготовлено експериментальні зразки композиційних матеріалів,

у яких в якості наповнювача використовували волокно льону олійного, одержане за допомогою вологої обробки. Міцність при згинанні фенопласту становила 30,1 МПа, а ударна в'язкість – 10 кДж/м^2. Таким чином, встановлено, що якість отриманих полімерних композитів, визначена згідно з державними стандартами на відповідну продукцію, значно вища за якість композиційних матеріалів із додаванням волокна, яке імпортується в Україну. Так, одержане після вологої обробки волокно льону олійного має високий вміст α-целюлози та високий показник змочуваності, що є вагомим чинником для процесу формування полімерного композиту. Отже, оброблене таким чином волокно є придатним до пресування в полімерні композиційні матеріали.

Висновки. Таким чином, для формування якісних полімерних композиційних матеріалів необхідним чинником є створення адгезії між полімерною матрицею та наповнювачем. Задля цього для застосування в якості наповнювача волокно льону олійного його попередньо необхідно піддавати модифікації. Науковцями кафедри товарознавства, стандартизації та сертифікації Херсонського національного технічного університету під патронатом Чурсіної Л. А. за цією темою проведені плідні дослідження, в результаті яких отримано високоякісне волокно льону олійного, яке придатне для пресування в полімерні композиційні матеріали. Проте, враховуючи вищесказане, першочерговим завданням подальших досліджень є розроблення нових, екологічних та більш дешевих фізико-хімічних способів модифікації поверхні целюлози луб'яних волокон за допомогою обробки волокон луб'яних культур екологічно безпечними препаратами. Нові методи відрізнятимуться від існуючих аналогів відсутністю застосування хімічної обробки природних волокон, будуть екологічно безпечними, не потребуватимуть спеціальних лабораторій та обладнання для модифікації.

Список використаних джерел

1. Jinchun Zhu, Huijun Zhu, James Njugunaand Hrushikesh Abhyankar. Recent Development of Flax Fibres and Their Reinforced Composites Based on Different Polymeric Matrices, Materials 2013, 6, P. 5171.

1. Jinchun, Zhu.; Huijun, Zhu.; James, N.; Hrushikesh, A. Eco- challenges of bio-based polymer composites. Materials 2013, № 6. , P. 5198.

3. Hongsheng Luo. Study on stimulus-responsive cellulose-based polymeric materials. The Hong Kong Polytechnic University, 2012, P. 2-5.

4. 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.

5. Luyt A. S., Malunka M. E.: Composites of low-density polyethylene and short sisal fibres: the effect of wax addition and peroxide treatment on thermal properties. Thermochimica Acta. – 2005. – P. 101–107.

6. Кузьміна Т.О., Чурсіна Л.А., Тіхосова Г.А. Якість і стандартизація модифікованих лляних волокон [Текст]. Монографія / Кузьміна Т.О., Чурсіна Л.А., Тіхосова Г.А. – Херсон: Олді-плюс, 2009. – 416 с.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОДИФИКАЦИИ ПРИРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

Цель. Анализ существующих исследований по модификации природных волокнистых наполнителей и результатов систематических исследований, которые проведены учеными кафедры товароведения, стандартизации и сертификации Херсонского национального технического университета.

Методика. Для определения содержания целлюлозы использовали метод Вильштеттера-Шудля, содержание лигнина определяли йодометрическим методом, а лигнин – гидролитически-весовым методом.

Результаты. В результате повышения адгезии полимерной матрицы к волокну льна масличного, полученного по новому способу, полученные полимерные композиционные материалы превосходят по своему качеству композиты на основе импортированного хлопкового линта.

Научная новизна. Впервые получены экспериментальные образцы полимерных композиционных материалов високого качества с наполнителем из волокна льна масличного,которое получено по новому способу химической обработки.

Практическая значимость. Применение новых физико-химических методов модификации поверхности льняных волокон с помощью их предварительной обработки химическими композиционными препаратами позволит заменить импортное сырье для получения полимерных композиционных материалов – хлопок, на дешевое отечественное сырье – волокно льна масличного. Также это будет способствовать полному и комплексному использованию стеблей льна масличного и позволит повысить занятость сельхозпроизводителей и работников других отраслей промышленности.

Ключевые слова: *волокно льна масличного, полимерные композиционные материалы, модификация, адгезия, смачиваемость.*

THEORETICAL RESEARCHES OF NATURAL FIBROUS FILLERS MODIFICATION FOR FORMATION OF POLIMERIC COMPOSITE MATERIALS

SUKHOVII A. V., TIHOSOVA G. A.
Kherson national technical university

Purpose. The analysis of the existing researches of modification of natural fibrous fillers and results of systematic researches which are conducted by scientists of department of merchandizing, standardization and certification of the Kherson national technical university.

Methods. For determination of content of cellulose used Vilshtetter-Shudl's method, the maintenance of a lignin determined by a iodometric method, and a lignin – hydrolytic - weight method.

Results. As a result of increase of adhesion of a polymeric matrix to fiber of flax, received on a new way, received polymeric composite materials surpass in the quality composites on the basis of the imported cotton lint.

Scientific innovation. Experimental samples of polymeric composite materials of high quality with a filler from fiber of flax olive which is received on a new way of chemical processing are for the first time received.

The practical significance. Application of new physic-chemical methods of modification of a surface of linen fibers by means of their preliminary processing by chemical composite preparations will allow to replace import raw materials for receiving polymeric composite materials – cotton, with cheap domestic raw materials – fiber of flax olive. Also it will promote full and complex use of stalks of flax olive and will allow to increase employment of agricultural producers and workers of other industries.

Key words*: fiber of flax olive, polymeric composite materials, modification, adhesion, wettability.*