



<https://doi.org/10.15407/polymerj.44.02.121>

УДК: 678.742.3; 666.193; 621.794.42

М.Я. КУЗЬМЕНКО,

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Гагаріна, 8, Дніпро, 49005, Україна,
ORCID: 0000-0002-7857-283X

П. І. БАШТАНИК,

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Гагаріна, 8, Дніпро, 49005, Україна,
ORCID: 0000-0002-7857-283X

О.М. КУЗЬМЕНКО,

ТОВ НВП «Укрполіхімсинтез», вул. Комісара Крилова, 10, Дніпро, 49000, Україна

О.А. ПАНФІЛОВА,

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Гагаріна, 8, Дніпро, 49005, Україна

АКТИВАЦІЙНА ПІДГОТОВКА БАЗАЛЬТОВИХ ВОЛОКОН ЯК АРМУВАЛЬНИХ НАПОВНЮВАЧІВ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

Розглянуто фактори, що впливають на реалізацію адгезійних взаємодій у полімерному композиційному матеріалі «поліпропілен – базальтоневолокно». Встановлено, що попередня активація поверхні базальтового волокна водним 0,5 н розчином гідроксиду натрію позитивно впливає на покращення фізико-механічних характеристик композиту на основі поліпропілену. Показано, що якість проведення процесу активації поверхні базальтового волокна на підготовчій стадії добре корелює зі зміною показників «адгезійна міцність» і «крайовий кут змочування» залежно від температури та тривалості процесу змочування. Визначені оптимальні технологічні параметри для досягнення максимальної величини адгезійної міцності у первинній системі «поліпропілен – неапретоване базальтоневолокно»: температура розплаву 210 °С і тривалість адгезійного контакту 15 хв. Найбільш раціонально активувати базальтоневолокно 0,5 н. водним розчином NaOH протягом 3 год., оскільки при цьому досягається найвище значення адгезійної міцності 24,9±0,7 МПа та міцності обробленої нитки 97,00 кН, яка істотно вища, ніж вихідна міцність базальтового волокна 82,17 кН.

Ключові слова: базальтові волокна, властивості, попередня обробка, поліпропілен, полімерний композиційний матеріал.

Вступ

Підвищення механічних властивостей армованих неорганічними волокнами полімерів, зокрема термопластів, наразі актуальна проблема. Її вирішення дає змогу істотно покращити міцнісні характеристики полімерних композиційних матеріалів; спростити технологію отримання виробів на їх основі, підвищити якість і конкурентоспроможність таких виробів.

У роботах [1–3] було показано, що міцні, наповнені неорганічними базальтовими волокнами (БВ) композиційні матеріали можуть бути отримані тільки в тому разі, коли вдається підвищити сили взаємодії між полімерною матрицею та волокном; у тому числі і за рахунок збільшення «активної» поверхні волокна, яка змочується розплавом полімеру.

В Україні є доступна сировинна база для виготовлення базальтових волокон, джгутів і тканин на їх основі, у порівнянні зі скляними,

Цитування: Кузьменко М.Я., Баштаник П.І., Кузьменко О.М., Панфілова О.А., Активіаційна підготовка базальтових волокон як армувальних наповнювачів полімерних композитів. *Полімерний журнал*. 2022. **44**, № 2. С. 121—127. <https://doi.org/10.15407/polymerj.44.02.121>

налагоджене виготовлення виробів на їх основі, які характеризуються високою міцністю, зносостійкістю і стійкістю в кислих середовищах.

На поверхні вихідного базальтового волокна містяться гідрофільні функціональні гідроксильні групи, які адсорбують з повітря кілька шарів вологи; замаслювач, який використовують у технології виготовлення волокна, щоб зменшити його електризацію при терті волокон між собою або з направляючими поверхнями формуючого приладу і запобігти злипанню та заплітанням, а також різного роду забрудненню.

Усі ці фактори як окремо, так і у сукупності впливають на послаблення формування зв'язків (хімічної або фізичної природи) на межі поділу фаз у системі «полімерна матриця – неорганічне волокно».

Для усунення негативного впливу таких факторів виконують попередню поверхневу активаційну обробку неорганічних волокон (у тому числі і базальтових) водним розчином NaOH [2]. І тільки після виконання такої підготовки здійснюють поверхневу обробку волокон спеціальними сполуками (апретами), які можуть реалізувати:

- хімічні взаємодії як із функціональними групами поверхні базальтових волокон, так і одночасно, з полімерною матрицею, з формуванням найбільш міцних σ -зв'язків;

- міцні фізичні взаємодії між поверхнями базальтових волокон і полімерною матрицею;

- зв'язки методом хемосорбції за рахунок утворення покриття на всій поверхні волокон. Останній спосіб вважають малоефективним і рідко використовують.

Найбільш часто і ефективно використовують перший спосіб.

Загалом, будь-яка модифікація поверхні мінеральних волокон наповнювача призводить до здорожчання й ускладнення технології отримання кінцевого полімерного композиційного матеріалу і виробів на його основі. Разом з тим, використання попередньо апретованого неорганічного волокна у складі полімерного композиційного матеріалу сприяє істотному зростанню механічних властивостей та надійності експлуатації виробів із такого матеріалу з часом і за умов дії екстремальних зовнішніх факторів.

У будь-якому випадку дуже важливі попередня активація поверхні базальтових волокон, а також методи оцінювання якості її виконання.

Експериментальна частина

У роботі використовували базальтові волокна довжиною 8–12 мм, які нарізали із джгута марки ЖБТР (ТУ У 00292729.001-96). Середній діаметр елементарного волокна становив 8–10 мкм, лінійна густина джгута 330 текс, розривне навантаження 375 мН/текс, відносно видовження при розриві $2,26 \pm 0,75$ %. Його елементний склад: С – 3,27; О – 29,16; Na – 3,66; Mg – 4,64; Al – 13,84; Si – 35,6; К – 1,00; Ca – 6,18; Fe – 2,65 мас. %.

Попередню підготовку базальтових волокон виконували згідно з [4] методом короткочасної обробки 0,5 н розчином NaOH. Це дало можливість прибрати з поверхні волокон замаслювач, забруднення, активувати їхні поверхневі шари, тим самим реалізувати підготовку поверхні волокон для її наступного апретування.

Як полімерну матрицю для досліджень використовували поліпропілен марки 21030 (ГОСТ 26996-86) з показником текучості розплаву 2,5–4,0 г/10 хв., міцністю при розтязі 33,6 МПа, ударною в'язкістю за Шарпі 34,7 кДж/м², який є кристалічним термопластом, стійким до динамічних навантажень і характеризується підвищеною жорсткістю.

Адгезійну міцність на межі поділу фаз «поліпропілен–БВ» оцінювали прямим методом згідно з [5], шляхом виривання базальтової нитки, попередньо зануреної в розплав поліпропілену, а потім охолодженої за кімнатних умов, у діапазоні температур 190–220 °С з інтервалом часу витримування від 5 до 20 хв. Одночасно, для кожного температурного режиму аналогічно, у тому ж діапазоні температур і часу, вимірювали показник «крайовий кут змочування» [6] методом вимірювання параметрів краплі розплаву поліпропілену на поверхні активованої базальтової тканини. Всі розрахунки виконували на ЕОМ на базі процесора Pentium (R) Dual-Core CPU.

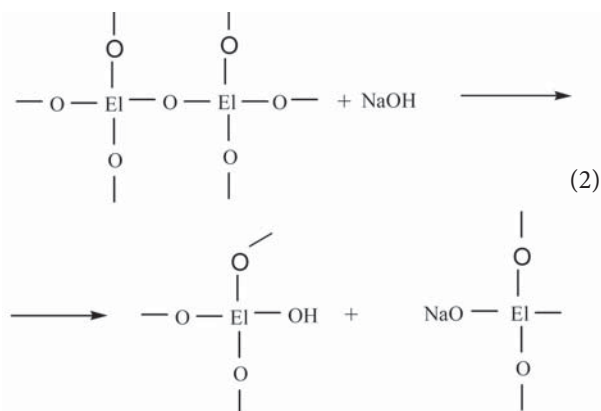
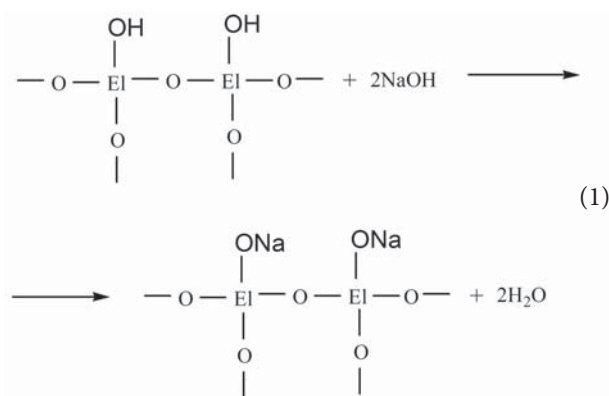
Результати експериментів та їх обговорення

Досягти міцного зв'язку між базальтовими волокнами і поліпропіленовою матрицею дуже

складно. Це зумовлено тим, що поверхня волокон недостатньо повно змочується розплавом поліпропілену. Такий ефект спостерігали і при використанні як полімерної матриці інших, неполярних високов'язких термопластів. До того ж, більшість заздалегідь непідготовлених базальтових волокон має гідрофільну поверхню за рахунок наявності на ній молекул замаслювача та вільних гідроксильних груп біля атомів Si, Al, Fe, Ca, Mg; крім того, їх поверхня може бути вкрита кількома шарами адсорбованої з повітря вологи та забруднена. Все це перешкоджає фізичній сорбції на поверхні волокна молекул самого полімеру або окремих його сегментів; послаблює сили когезійної взаємодії та зачеплення на межі поділу фаз «поліпропілен-БВ».

Для поліпшення взаємодії між волокном і полімерною матрицею необхідно активувати поверхню волокна, тобто провести поверхневу обробку. Виконували її за допомогою використання 0,5 н водного розчину NaOH [2].

При цьому, вдається видалити з поверхні волокна замаслювач і забруднення, активізувати поверхневі шари за рахунок можливого перебігу хімічних реакцій за схемами 1 і 2, з формуванням більш полярних =El-ONa-груп:



Серед наведених загальних (для випадку, коли El=Si) схем реакцій найбільш вірогідно можливий перебіг за тими напрямками, в яких NaOH атакує зв'язки $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ або $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Mg}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, оскільки вони порушують симетричність у кварцевоподібній кремнійорганічній структурі, провокуючи внутрішні напруження, а основне, що вони є солями слабкої кремнієвої кислоти та слабкої основи $\text{Ca}(\text{OH})_2$ або $\text{Mg}(\text{OH})_2$, і менш стійкі до дії сильнішої основи.

У цьому випадку сильніша основа NaOH витискає із солі слабшу (тобто руйнує зв'язок $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}-$; або $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Mg}-$; схема 2), з розривом вузла напружень.

Одночасно можливий перебіг реакцій у поверхневих шарах волокон (за схемами 1 і 2) по зв'язках $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}\equiv$, $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}\equiv$, що підтверджено спектральними дослідженнями у роботі [7].

Оскільки обробку базальтових волокон проводили за нормальних умов ($T = 20^\circ\text{C}$), то описані процеси перебігали повільно у часі.

На наступному етапі, використовуючи попередньо активоване базальтове волокно, провели дослідження зміни адгезійної міцності у

Таблиця 1. Адгезійна міцність у вихідній системі «поліпропілен – БВ» залежно від температури та часу адгезійної взаємодії

T, °C	$\tau = 5$ хв.	$\tau = 10$ хв.	$\tau = 15$ хв.	$\tau = 20$ хв.
190	16,33±1,98	16,98±0,54	17,25±0,61	20,19±0,46
200	18,10±0,40	18,72±0,23	21,47±0,79	21,15±0,88
210	21,28±0,32	21,93±0,73	22,92±0,60	21,65±0,82
220	16,03±0,56	17,75±0,76	18,63±0,67	21,09±0,95

Таблиця 2. Експериментальні дані зміни показника крайового кута змочування у системі «поліпропілен-неапретоване БВ» від температури розплаву та часу витримування волокон у розплаві

T, °C	$\tau = 5$ хв.	$\tau = 10$ хв.	$\tau = 15$ хв.	$\tau = 20$ хв.
190	79	70	64	37
200	76	68	63	30
210	72	62	60	24
220	50	52	35	23

Таблиця 3. Міцнісні характеристики активованого базальтового волокна

Час активації 0,5 н розчином NaOH за T= 20 °C	Міцність комплексної нитки, кН	Адгезійна міцність, МПа
0,0	82,17	22,92±0,60
0,5	93,00	22,94±0,60
1,0	96,20	23,01±0,70
2,0	96,60	24,90±0,70
3,0	97,00	24,90±0,70
4,0	99,43	24,18±0,18
6,0	103,17	23,02±0,85
8,0	-	22,33±0,50
20,0	96,60	21,93±0,93

вихідній системі «поліпропілен-БВ» залежно від різних температурних режимів і тривалості дії адгезійного контакту (табл. 1).

Як видно з отриманих експериментальних даних табл. 1, із підвищенням температури, за рахунок швидшого переходу термопластичного поліпропілену у в'язкотекучий стан (бо відбувається швидше зниження в'язкості полімерної матриці у часі), спостерігається зростання, за абсолютною величиною, адгезійної міцності від 16,33 МПа за T= 190 °C ($\tau=5$ хв.) до 21,28 МПа за T= 210 °C, що може бути пояснено формуванням більшої кількості адгезійних зачеплень. Однак, одночасно з підвищенням температури зростає і швидкість деструктивних процесів у полімерній матриці, що, у підсумку, після досягнення максимуму, призводить до зниження адгезійної міцності за T= 220 °C вже до 16,03 МПа.

За постійної температури експерименту, на рівні 210 °C, і при зміні часу витримування від 5 до 15 хв. також спостерігається плавне зростання адгезійної міцності від 21,28 до 22,92 МПа. Однак при подальшому зростанні часу витримування за цієї температури, внаслідок посилення деструктивних процесів у полімерній матриці, адгезійна міцність знижується до 21,65 МПа (табл. 1).

Отже, на основі експериментального дослідження слід вважати раціональним режим лиття вихідної системи «поліпропілен-неапретоване БВ»: T=210 °C, $\tau=15$ хв.

Висока величина показника адгезійної міцності спостерігається тільки при гарному змочуванні розплавом термопласту поверхні волокна і при більшій його площі. Тому було цікаво, одночасно, провести вимірювання показника крайового кута змочування

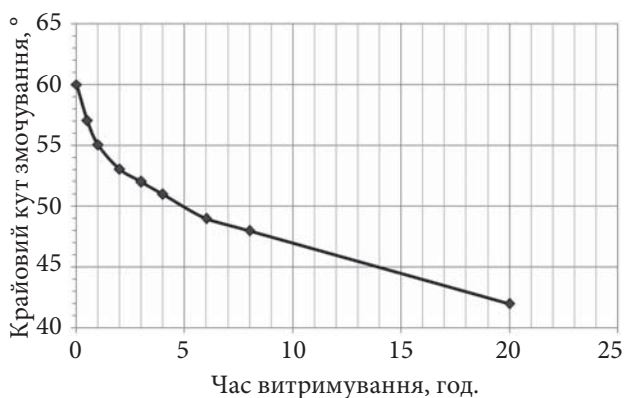


Рисунок. Залежність показника крайового кута змочування БВ розплавом поліпропілену від часу активації БВ 0,5 н водним розчином NaOH за T=20 °C

базальтового волокна розплавом поліпропілену залежно від температури експерименту (T) та часу витримування (τ) волокон у розплаві. Отримані експериментальні дані наведені у табл. 2.

Аналізуючи експериментальні дані табл. 2, бачимо, що показник крайового кута змочування базальтового волокна розплавом поліпропілену з підвищенням температури і часу витримування постійно зменшується, що свідчить про сприятливі умови зміни цих факторів при формуванні адгезійного контакту.

Однак, із урахуванням даних табл. 1, слід підкреслити, що найкраще процес змочування базальтового волокна поліпропіленом відбувається за $T=210$ °С і тривалості витримування 15 хв. При цьому показник крайового кута змочування становить 60° , і це свідчить про те, що сили взаємодії між молекулами розплаву поліпропілену та поверхнею базальтового волокна більші, ніж між молекулами самого розплаву, а отже розплав прагне збільшити площу поверхні контакту з волокном. При подальшому, одночасному, підвищенні температури розплаву та часу витримування спостерігається більше зростання небажаного негативного процесу термодеструктивних явищ у самому полімері, що, у підсумку, призводить до більш різкого спаду отриманих значень величини як адгезійної міцності (табл. 1), так і крайового кута змочування (табл. 2).

Отже, за допомогою виконаних експериментів було визначено, які технологічні параметри оптимальні для досягнення максимальної величини адгезійної міцності у системі «поліпропілен–неапретоване БВ» при первинній обробці волокна: температура розплаву 210 °С і тривалість адгезійного контакту 15 хв.

На рисунку показана залежність зміни показника крайового кута змочування розплавом поліпропілену базальтового волокна від тривалості попереднього процесу активації волокна.

Отримані дані свідчать про те, що показник крайового кута змочування зменшується від 60 до 42° зі збільшенням часу активації базальтових волокон. За визначенням

крайового кута, чим він гостріший, тим краще відбувається змочування.

Зміна показника крайового кута змочування пов'язана з тим, що комплексні базальтові волокна – це волокнистий матеріал, на поверхні якого є дефекти у вигляді мікротріщин. Попередня активація поверхні базальтового волокна призводить до значних змін їхньої поверхневої структури. Спостерігається ефект Іофе – під час обробки волокна розчином лугової частини мікротріщин на його поверхні зникають. Це позитивно впливає на збільшення міцності комплексної нитки, і підтверджується результатами досліджень (табл. 3). Для розриву неактивованого волокна достатньо сили $82,17$ кН, тоді як для активованого протягом 6 год. волокна – $103,17$ кН, тобто зростання на $25,56$ %. А це свідчить, що попередня активація БВ $0,5$ н водним розчином NaOH доцільна і, в поєднанні з подальшим апретуванням такого волокна хімічними сполуками, дасть змогу отримувати композиційні полімерні матеріали з вищою міцністю і надійністю при роботі за екстремальних умов.

Висновки

Отже, проведені дослідження адгезійної міцності у системі «поліпропілен–базальтове волокно» показали, що:

- найбільш раціонально активувати базальтове волокно протягом 3 годин $0,5$ н. водним розчином NaOH, оскільки після цього процесу досягається найвище значення адгезійної міцності $24,9 \pm 0,7$ МПа та міцності обробленої нитки $97,00$ кН, яка вища за вихідну міцність базальтового волокна ($82,17$ кН), тобто на $18,05$ %;
- якість активування базальтового волокна можна відстежувати за досягнутими показниками міцності та крайового кута змочування;
- використання цього методу активування базальтового волокна з подальшим апретуванням спеціальними добавками дасть можливість покращити механічні властивості базальтопластиків.

REFERENCES

1. Kostyuk L.I., Shandruk M.I., Kolodyuk N.P. Vliyanie kremnijsoderzhashchih appretov na svojstva napolnennyh polietilenovyh kompozicij. Ukr. him. zhurn. 2001, **67**, no. 7–8: 125–128.

2. Chervakov D.O., Bashtanik P.I., Burmistr M.V., Czigany I., Deak T. Doslidzhennya vplivu poverhnevoy modifikacii bazal'tovih volokon. *Voprosy himii i himicheskoy tekhnologii*. 2006. no. 5: 166–169.
3. Domasius Nwabunma, Thein Kyu *Polyolefin Composites*. New York: Wiley, 2008: 603. <https://doi.org/10.1002/9780470199039>.
4. Bashtanik P.I., Ovcharenko V.G. Bazal'toplastiki antifrikcionnogo naznacheniya na osnove polipropilena. *Mekhanika kompozitnyh materialov*. 1997. **33**, no. 3: 417–421.
5. Gorbatkina Yu.A. Adgezionnaya prochnost' v sisteme «polimer – volokno». M.: Himiya, 1987: 192.
6. Chujko A.A., Gorlov Yu.I. Himiya poverhnosti kremnezema. Stroenie poverhnosti, aktivnye centry, mekhanizmy sorbcii. K.: Nauk. Dumka, 1992: 131.
7. Plyusina I.I. *Infrakrasnye spektry silikatov*. M.: Moskovskij gosudarstvennyj universitet, 1967: 184.

Received 02.02.2022

M. Ya. Kuzmenko,

State Higher Educational Institution „Ukrainian State University of Chemical Technology”, ave. Gagarin, 8, Dnipro, 49005, Ukraine

P.I. Bashtanyk,

State Higher Educational Institution „Ukrainian State University of Chemical Technology”, ave. Gagarin, 8, Dnipro, 49005, Ukraine

O.M. Kuzmenko,

LLC „Research and development enterprise „UKRPOLIKHIMSYNTEZ”, Komisar Krylov Str., 10, Dnipro, 49124, Ukraine

O.A. Panfilova,

State Higher Educational Institution „Ukrainian State University of Chemical Technology”, ave. Gagarin, 8, Dnipro, 49005, Ukraine

TO THE QUESTION OF ACTIVATING PREPARATION OF BASALTIC FIBRES AS REINFORCING FILLERS OF POLYMERIC COMPOSITES

Technical progress requires new and better structural materials with an improved set of physical and mechanical properties, those capable of working in a wide range of power loads, temperatures, environments, as well as new stronger composite materials, including those based on polypropylene. Considered factors that influence on realization of adhesive contacts in polymeric composition material a “polypropylene – basaltic fibers”. As a polymeric matrix for researches was used polypropylene of brand 21030 with the index of fluidity of fusion 2,5-4,0 gs/10 min, by tensile strength of 33,6 MPa, Charpy impact strength 34,7 kJ/m², that is a crystalline thermoplast proof to the dynamic loading and is characterized an increase inflexibility. In-process used basaltic fibers (BF) that cut on segments a 8-12 mm from the plait of brand (TU U 00292729001-96). Previous preparation of basaltic fibers was executed according to [4] by the method of brief treatment by 0,5 n solution of NaOH. It allows to clean from the surface of fibers of contamination, activate them superficial layers, partly to take off internal tensions. Preparation of surface of fibers was realized the same for her dressing. It is set that the previous activating of surface of basaltic fibers positively influences water 0,5n solution of hydroxide of natrium on the increase of physical and mechanical descriptions of composite on the basis of polypropylene. Use of the preliminary dressed inorfil in composition polymeric composition material, assists the substantial increase of mechanical properties and reliability of exploitation of wares from such material in time and in the conditions of action of higher extreme external factors. The high size of adhesion strength is observed only at the good moistening by fusion of thermoplast of surface of fibers and at his greater area. Therefore was interesting simultaneously to conduct measuring of regional corner of moistening of basaltic fibers fusion of polypropylene depending on the temperature of experiment (T) and time of self-control (τ) of fibers in fusion. Analysing these, see that regional corner of moistening of basaltic fibers with the increase of temperature (T) and time of self-control (τ) constantly diminishes fusion of polypropylene, that testifies to the favourable terms of change of these factors at forming of adhesion contact. It is shown that quality of process of activating of surface of basaltic fibers well correlates with the change of indexes “adhesion strength” and “regional corner of moistening” from a temperature and duration of process of moistening. By means of the executed experiments optimal technological parameters were certain for the achievement of maximal size of adhesion strength in the primary system “a polypropylene is the undressed basaltic fibers “ : temperature of fusion of 210°C and duration of adhesion contact 15 min. Most rationally to activate a basaltic fibers during three o'clock of 0,5 n. by water solution of NaOH, as after this process the greatest value of adhesion strength (24,9±0,7 MPa) and durability of a treat filament at the level of 97,00 κН, that is higher, than initial durability of basaltic fibers (82,17 κН), is arrived at.

Keywords: basaltic fibers, properties, previous treatment, polypropylene, polymeric composition material.