

Любов Мельник

кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
КПІ ім. Ігоря Сікорського (Київ, Україна)

E-mail: luba_xtkm@ukr.net. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5139-3105>

ФОРМУВАННЯ КОМПОЗИТУ ПРИ ВАРІЮВАННІ ДИСПЕРСНОСТІ НАПОВНЮВАЧА ТА ВИДУ ЗВ'ЯЗУЮЧОГО

Об'єктом дослідження стали композиційні матеріали з використанням відсівів андезиту як фракціонованого наповнювача та сополімерів як матриці. Встановлено зміни фізико-механічних властивостей композитів при варіюванні вмісту (55-85 мас.%) і гранулометрії наповнювача та виду полімерного зв'язуючого. За результатами тестувань показана можливість регулювання параметрів властивостей полімерних композитів, при цьому діапазон їх змін виглядає таким чином: водопоглинання 2,2-14,9 %, густина 1,24-1,96 г/см³ стиранисть 0,005-0,1 г/см², модуль пружності 41-83 Па/мм², що вказує на перспективність виготовлення та практичного використання отриманих зносостійких композитів у будівництві.

Ключові слова: композит; наповнювач; андезит; полімерна матриця; гранулометрія; властивості.

Табл.: 5. Рис.: 3. Бібл.: 12.

Постановка проблеми. Вибір композиційного матеріалу здійснюється переважно на основі фізико-механічних характеристик, які визначають ефективність його застосування в різних областях. Згідно з сучасними принципами матеріалознавства, зв'язок між складом, структурою та властивостями композитів залежить від типу наповнювача, матриці, технології та параметрів виробництва. Ступінь зв'язку компонентів, їх концентрація та рівномірність об'ємного розподілу визначають параметри структури, загальні фізико-механічні та спеціальні властивості композитів.

Використання різних типів сировини як наповнювача забезпечує можливість комплексного підходу до питань якості композитів та екології. Середі природної сировини особливу увагу привертають відходи нерудної промисловості, такі як відсівви видобутку та подрібнення магматичних порід, зокрема андезиту.

Розвиток науково-технічних засад технології полімерних композиційних матеріалів є предметом численних досліджень [1; 2].

Значна увага приділяється ролі наповнювачів у композитах, оскільки їх використання дозволяє суттєво зменшити кількість необхідних полімерів-зв'язуючих та підвищити властивості матеріалів [3].

Серед дисперсних наповнювачів основними є природні матеріали, такі як крейда, каолін, графіт [4; 5]. Останнім часом розширюється сировинна база наповнювачів завдяки дослідженням та використанню порід вулканічного походження, зокрема андезиту з різних родовищ [6-8]. Це викликає інтерес до використання андезиту як наповнювача в композиційних матеріалах, зокрема в будівельній галузі [9-11].

Розширення асортименту та підвищення експлуатаційної надійності композиційних матеріалів при застосуванні нових різновидів природної сировини визначають актуальність проведення цих досліджень.

Дослідження нових різновидів сировини, включаючи андезит, вимагає уваги до фізико-хімічного складу та його впливу на характеристики системи та властивості кінцевого продукту.

Метою цієї роботи є вивчення полімерних композитів на основі андезиту та різновидів полімерної матриці для подальшого розвитку технології виробництва.

Матеріали і методи дослідження. Об'єктом дослідження стали композиційні матеріали на основі системи сополімер – відсівви андезиту при варіюванні концентрації, гранулометрії наповнювача та видів зв'язуючого.

Методика роботи передбачала поєднання фізико-хімічних методів аналізу сировини та композитів на її основі з технологічними тестуваннями властивостей матеріалу:

- аналізі хімічного складу сировинних компонентів за стандартними методиками;
- рентгенофазовий аналіз (порошковий препарат) за допомогою дифрактометру ДРОН-3Мі (випромінювання Cu K α 1-2, напруга 40 kV, струм 20 mA, швидкість 2 град/хв);

- методи оцінки енергетичного стану поверхні частинок по змочуванню при натіканні [12];

- абразивну стійкість зразків визначали відповідно до ДСТУ Б.В. 2.7-212:2009 на крузі стирання типу Беме;

- механічні властивості визначали на випробувальній машині TIRAtest-2151.

Як зв'язуючий компоненті використовували різновиди сополімерів – водну дисперсію стирол-бутадієнову марки Latex 2012 та стирол-акрилову дисперсію марки Latex DC 640 (табл. 1).

Таблиця 1 – Характеристики сополімеру

Показники	Сополімер	
	Latex 2012	Latex DC 640
Хімічний склад	Стирол-бутадієн	Стирол-акрилат
Вміст стиролу, %	30	50
Фізичний стан	Водна дисперсія білого кольору	Водна дисперсія білого кольору
Вмістом сухого залишку, %	51,0	40,0
Розмір часток, нм	140	50
В'язкість, МПа·с	200	20
pH	5,5	8,5
Температура (МТПУ), °C	< 5	< 5

Як наповнювачі використовували відсівні андезиту Хустського кар'єра Закарпатської області. За хімічним складом проба відсівів андезиту характеризується підвищеним вмістом SiO₂ при кількісному співвідношенні SiO₂ : Al₂O₃ = 3,5, оксидів заліза, лужноземельних і лужних оксидів типу RO + R₂O = 11,47 мас. % (табл. 2).

Таблиця 2 – Хімічний склад наповнювача

Назва проби	Вміст оксидів, мас. %								втрати при прокалюванні
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	
Андезит	59,70	16,97	8,42	0,72	5,76	1,21	2,68	1,82	1,11

За мінералогічним складом проба відсівів андезиту як різновид магматичних порід характеризується розвиненими кристалічними фазами, розподіленими у склофазі (рис. 1):

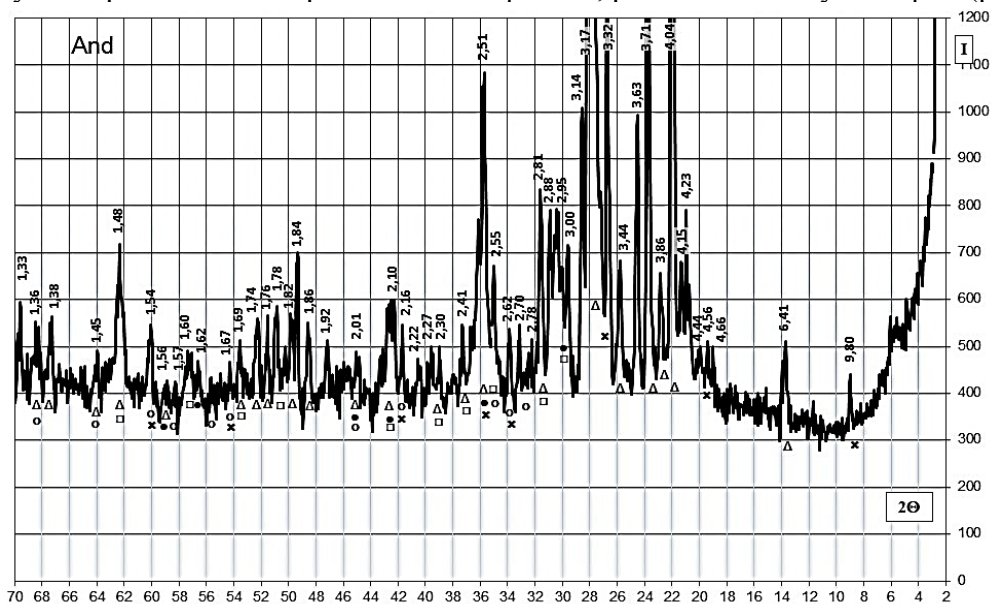


Рис. 1. Дифрактограма проби андезиту:

Δ – олігоклаз-андезин, ● – авгіт, □ – магнетит, o – рогова обманка, x – біотит

Технологія виготовлення композиту на основі системи сополімер – наповнювач складалась з послідовного виконання таких операцій:

- фракціонування наповнювача та дозування компонентів композиції;
- механоактивація наповнювача і зв'язуючого в кульовому млині (20 хвилин);
- виготовлення заготовок (дозування наважок масою 5,0 г та закладання їх у форми);
- визрівання композиції (48 годин при кімнатній температурі);
- термообробка заготовок (поступове підвищення температури та витримка 1 година при 80 °С);
- пресування (P = 5 МПа) зразків циліндричної форми з діаметром 16 мм.

Виклад основного матеріалу. У цій роботі досліджено системи з різновидами сополімерів Latex 2012 та Latex DC 640 як полімерної матриці при диференціації концентрації та гранулометрії андезиту як наповнювача. При цьому використовували проби Аф поліфракціонованого андезиту та Ам2 із тонкодисперсними частинками розміром < 0,5 мм (табл. 3).

Таблиця 3 – Гранулометричний склад андезиту

Код проби	Вміст фракцій матеріалу (мм), %				
	3-2	2-1	1-0,5	0,5-0,2	<0,2
Аф	10	20	25	25	20

При аналізі особливостей формування структури досліджуваних композитів звертали увагу на процеси, що відбуваються на межі поділу фаз (Р-Тв) рідина (сopolімер) – тверде тіло (андезит).

Дослідження енергетичного стану поверхні частинок андезиту проводили з використанням методу Дерягіна [12], що базується на оцінці ступеня змочування при натіканні полярною та неполярною рідиною (вода і ксилол). Коефіцієнти фільтрації та питому ефективну поверхню розглядали як фактори взаємодії між наповнювачем та полімерною матрицею.

Результати експериментів показали, що відсів андезиту мають коефіцієнт ліофільності 0,51, а питома ефективна поверхня при змочуванні водою та ксилолом становить відповідно 10,11 та 5,03 м²/г (табл. 4).

Таблиця 4 – Властивості поверхні андезиту

Матеріал	$\frac{\text{Змочування при натіканні}}{\text{Коефіцієнт фільтрації}},$ К·10 ⁻⁶ см ³ ·с/г		Питома ефективна поверхня, м ² /г		Умовний, tgδ
	вода	ксилол	вода	ксилол	
Андезиті	$\frac{0,69}{1,35}$	$\frac{0,35}{0,63}$	10,11	5,03	0,027

Як свідчать результати випробувань, показники фізико-механічних властивостей композитів суттєво залежать від співвідношення концентрації наповнювача – андезиту та виду зв'язуючого. При цьому зі збільшенням концентрації наповнювача спостерігається загальна закономірність зростання густини та зменшення водопоглинання. Разом із тим, показники вказаних властивостей залежать від гранулометрії наповнювача та різновиду сополімеру.

Так, при використанні дисперсного андезиту Ам2 у порівнянні з поліфракціонованим Аф зразки композиту при використанні Latex 2012 як матриці характеризуються більшим водопоглинанням – 8,8-2,1 проти 5,6-1,8 % та меншою густиною – 1,33-1,85 проти 1,43-1,98 г/см³ (рис. 2 та 3). Слід зазначити, що аналогічна закономірність зберігається при заміні зв'язуючого на Latex 640, хоча кількісні показники дещо різняться. Так, для дисперсного андезиту Ам2 у порівнянні з поліфракціонованим Аф значення водопоглинанням будуть на рівні: 14,9-4,2 проти 10,2-3,8 % та меншою густиною – 1,33-1,83 проти 1,42-1,96 г/см³.

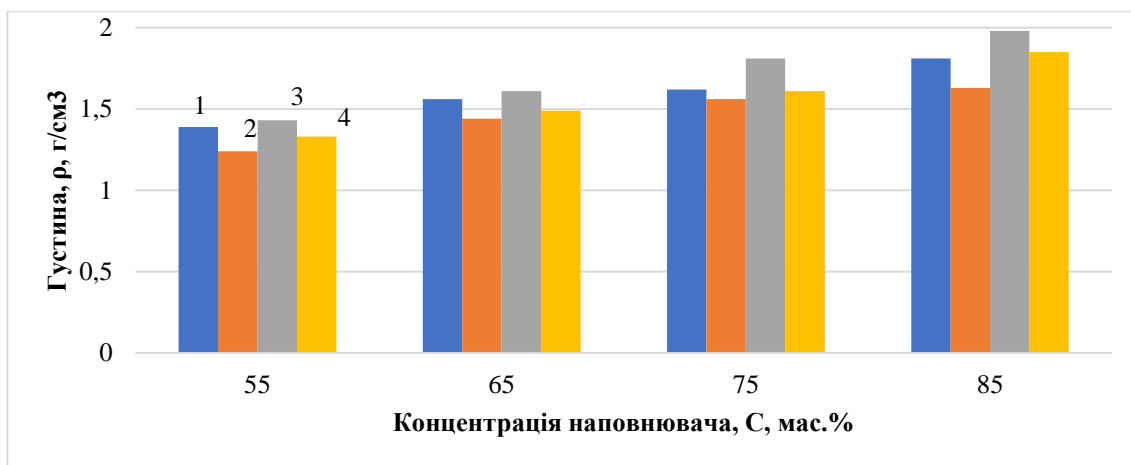


Рис. 2. Залежність густини композитів системи:

1 – а - Latex 640 + Ам2; 2 – Latex 640 + Аф; 3 – Latex 2012 + Ам2; 4 – Latex 2012 + Аф

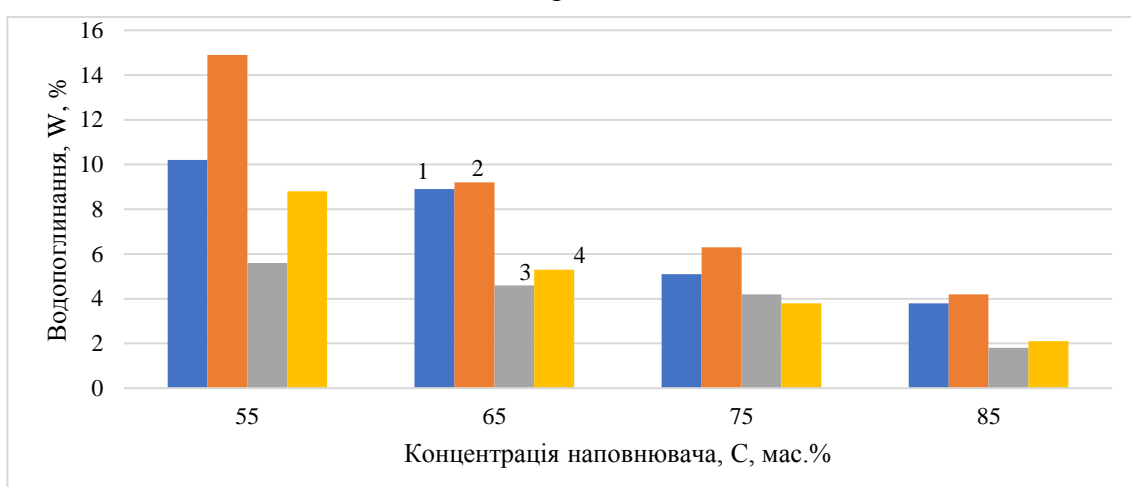


Рис. 3. Залежність водопоглинання композитів системи:

1 – а - Latex 640 + Ам2; 2 – Latex 640 + Аф; 3 – Latex 2012 + Ам2; 4 – Latex 2012 + Аф

Структурні відмінності дослідних зразків композиту визначаються характеристиками порової структури. За розрахунками на основі результатів тестувань встановлено, що при використанні дисперсного андезиту в порівнянні з поліфракційним має місце зменшення загальної та відкритої пористості. Ця тенденція зберігається при використанні обох видів зв'язуючого (табл. 5).

Таблиця 5 – Характеристики зразків композиту

Параметри	Композиті з використанням Latex 2012		Композит з використанням Latex DC 640	
	Аф	Ам2	Аф	Ам2
Загальна пористість, %	11,8–4,0	7,8–3,4	59,2–68,2	27,4–34,9
Відкрита пористість, %	8,8–2,4	5,4–1,8	18,5–3,7	15,8–7,5
Питома частка відкритих пор	0,74–0,60	0,69–0,53	0,31–0,05	0,58–0,21
Стираність, г/см ²	0,01–0,02	0,005–0,015	0,02–0,04	0,1
Модуль пружності, Е, Па/мм ²	44–83	57–72	52–61	41–59

Відзначене при використанні дисперсного андезиту зменшення кількості та питомої частки відкритих пор пов'язується:

- зі зростанням у композиті чисельності контактів частинок наповнювача;
- зі зростанням у композиті сил адгезії в системі сополімер-наповнювач при збільшенні дисперсності та, відповідно, вільної енергії поверхні частинок андезиту.

Вказані структурні відмінності зумовлюють визначені фізико-механічні (густину, водопоглинання, модуль пружності) та експлуатаційні (стиранність) показники властивостей композиційного матеріалу на основі закарпатського андезиту.

Висновки. Встановлено особливості введення до складу композиційних матеріалів відсівів андезиту як наповнювача в кількості 55-85 мас. % при варіюванні його гранулометрії та виду сополімеру як матриці. За результатами тестувань показана можливість регулювання показників властивостей полімерних композитів при варіюванні гранулометрії і концентрації наповнювача та виду сополімеру. При цьому діапазон змін показників виглядає таким чином: водопоглинання 2,2-14,9 %, густина 1,24-1,96 г/см³, стираність 0,005-0,1 г/см², модуль пружності 41-83 Па/мм².

Список використаних джерел

1. Landel, R. F. Mechanical properties of polymers and composites / R. F. Landel, L. E. Nielsen. – CRC Press eBooks, 1993. – 580 p. DOI: <https://doi.org/10.1201/b16929>.
2. Methods of Measuring the Thermal Conductivity of Bulk Solids and Thin Films (Review) / M. O. Haluschak, V. G. Ralchenko, A. I. Tkachuk, D. M. Freik // *Physics and Chemistry of Solid State*. – 2013. – № 14(2). – Pp. 317-344.
3. Rotheron, R. N. Particulate fillers for polymers / R. N. Rotheron // *Rapra Rev. Rep.* – 2001. – Pp. 16-17.
4. Melnyk, L. Research of electrical properties of epoxy composite with carbon fillers / L. Melnyk // *Technology audit and production reserves*. – 2017. – Vol. 3.(1/35) – Pp. 1539-1641.
5. Melnyk, L. I. Wear-resistant composite based on the andesite-copolymer system / L. I. Melnyk, L. P. Chernyak, A. O. Bilousova // *Colloquium-journal*. – 2020. – № 9(61) – Czesc 3. – Pp. 42-45. DOI: <https://doi.org/10.24411/2520-6990-2020-11593>.
6. Kuno, H. Origin of andesite and its bearing on the Island arc structure / H. Kuno // *Bulletin Volcanologique*. – 1968. – Vol. 32. – Pp. 141-176.
7. Sarkar, S. S. The origin of andesite from Rajmahal traps, eastern India: A quantitative evaluation of a fractional crystallization model / S. S. Sarkar, S. K. Nag, S. Basu Mallik // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 1989. – Vol. 37, Is. 3-4. – Pp. 365-378.
8. Черняк, Л. П. Структурні зміни та властивості магматичних порід Західної України / Л. П. Черняк // *Кераміка: наука і життя*. – 2016. – № 4 (33). – С. 4-12.
9. Terzi, İ. U. S. Evaluation of andesite waste as mineral filler in asphaltic concrete mixture / İ. U. S. Terzi // *Construction and Building Materials* – 2012. – Vol. 31. – Pp. 284-288.
10. Мельник, Л. І. Композиційний матеріал на основі андезиту Закарпаття / Л. І. Мельник, Л. П. Черняк, О. В. Козловець // *Кераміка: наука і життя*. – 2020. – № 3 (48). – С. 13-17. DOI: <https://doi.org/10.26909/csl.3.2020.2>.
11. Study on the reuse of marble and andesite wastes in epoxy-based composites Polymer Composites / U. Soydal, S. Kocaman, M. E. Marti, G. Ahmetli. – 2018. – Vol. 39, Is. 9. – Pp. 3081-3091.
12. Deryagin, B. V. Device for determining the filtration coefficient and capillary impregnation of porous and dispersed bodies / B. V. Deryagin, N. N. Zakhavaeva, M. V. Talaev. – 1955.

References

1. Landel, R. F., & Nielsen, L. E. (1993). Mechanical properties of polymers and composites. In CRC Press eBooks. <https://doi.org/10.1201/b16929>
2. Haluschak, M. O., Ralchenko, V. G., Tkachuk, A. I., & Freik D. M. (2013). Methods of Measuring the Thermal Conductivity of Bulk Solids and Thin Films (Review). *Physics and Chemistry of Solid State*, 14(2), 317-344.
3. Rotheron, R. N. (2001). Particulate fillers for polymers. *Rapra Rev. Rep.* 16-17.
4. Melnyk, L. (2017). Research of electrical properties of epoxy composite with carbon fillers. *Technology audit and production reserves*, 3.(1/35), 1539-1641.
5. Melnyk, L.I., Chernyak, L.P., & Bilousova, A.O. (2020). Wear-resistant composite based on the andesite-copolymer system. *Colloquium-journal*, 9(61), 42-45. <https://doi.org/10.24411/2520-6990-2020-11593>.
6. Kuno, H. (1968). Origin of andesite and its bearing on the Island arc structure. *Bulletin Volcanologique*, 32, 141-176.

7. Sarkar, S.S., Nag, S.K. & Mallik, S.Basu. (1989). The origin of andesite from Rajmahal traps, eastern India: A quantitative evaluation of a fractional crystallization model. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 37(3-4), 365-378.
8. Chernyak, L.P. (2016). Structural changes and properties of igneous rocks of Western Ukraine. *Ceramics: science and life*, 4 (33), 4-12.
9. Uzu, İ., Terzi, S. (2012). Evaluation of andesite waste as mineral filler in asphaltic concrete mixture. *Construction and Building Materials*, 31, 284-288.
10. Chernyak, L.P. (2020). Composite material based on Transcarpathian andesite. *Ceramics: science and life*, 3(48), 13-17. <https://doi.org/10.26909/csl.3.2020.2>.
11. Soydal, U., Kocaman, S., Marti, M. E. & Ahmetli, G. (2018). Study on the reuse of marble and andesite wastes in epoxy-based composites. *Polymer Composites*, 39(9), 3081-3091.
12. Deryagin, B.V., Zakhavaeva, N.N., & Talaev, M.V. (1955). Device for determining the filtration coefficient and capillary impregnation of porous and dispersed bodies.

Отримано 05.01.2024

UDC 66.03:678

Liubov Melnyk

PhD, Associate Professor, Department of Chemical Technology of Composite Materials
National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» (Kyiv, Ukraine)
E-mail: luba_xtkm@ukr.net. **ORCID:** <https://orcid.org/0000-0001-5139-3105>

FORMATION OF COMPOSITE WITH VARIATION OF DISPERSITY OF FILLER AND TYPE OF BINDER

The aim of this study was to investigate polymer composites based on andesite of different dispersion as a filler with different types of polymer matrix for further development of production technology. Varying the types and concentration of mineral fillers of different genesis, including volcanic rocks, is one of the ways to modify polymer composite materials. The choice of filler type is an important factor influencing the structure formation and properties of the resulting composite. At the same time, varying the particle size distribution of the filler and its quantitative ratio with the matrix makes it possible to adjust the performance properties of the resulting composite materials within a wide range. In addition, the surface properties of the filler particles and the chemical nature of the polymer matrix are of great importance. The possibility of expanding the range and increasing the operational reliability of composite materials when using new types of natural raw materials determine the relevance of this research.

To achieve this goal, a set of modern methods of physical and chemical analysis and standardised testing of materials was used in the study. The object of the study was composite materials using andesite screenings as a fractionated filler and copolymers as a matrix. Changes in the physical and mechanical properties of the composites were determined by varying the content (55-85 wt.%) and granulometry of the filler and the type of polymeric binder. According to the test results, it is possible to adjust the parameters of the properties of polymer composites, while the range of their changes is as follows: water absorption 2.2-14.9 %, density 1.24-1.96 g/cm³, abrasion 0.005-0.1 g/cm², elastic modulus 41-83 Pa/mm², which indicates the prospects of manufacturing and practical use of the obtained wear-resistant composites in construction.

Key words: composite; filler; andesite; polymer matrix; granulometry; composition; properties.

Table: 5. Fig.: 3. References: 12.