

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Aitova, A. Burinskaya. The intensification of the processes of printing and dyeing of natural protein fiber using redox systems // *Fiber and Textiles* (3) Special issue venue XXIV International Congress IFATCC "Tradition and high-tech development keys to the textile market" Pardubice, Czech Republic. – 2016. Pp. 10 – 14.
2. Luo J. Low Temperature dyeing of real silk fabrics using a redox system. Zhejiang Textile School Ningbo China 1991: p. 117-119.
3. Аитова А.Н. Применение редокс-систем и аминокислот для интенсификации процесса печатания шерстяных тканей кислотными металлокомплексными красителями /А. Н. Аитова, А. А. Буринская, Г. М. Чекренева – Известия ВУЗов. Технология легкой промышленности. Научный журнал. Том 21, №3, 2013 г., С. 36-40
4. Б. В. Романовский Основы химической кинетики М.: «Экзамен», 2006, 415 с.
5. Delgado, A. V., Gonzales-Caballero, E., Hunter, R.J., Koopal, L.K. & Lyklema, J. (2005) Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 77, No. 10, (2005) P. 1753- 1805.

УДК 677.1:678.8

ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТАРИЗОВАННОГО ЛЬНОВОЛОКНА

JUSTIFICATION OF THE POSSIBILITY OF OBTAINING COMPOSITES BASED ON ELEMENTARY FLAX FIBER

А.В. Баранов¹, И.Ю.Ларин¹, А.П.Морыганов²
A.V. Baranov¹, I.Y. Larin¹, A.P. Moryganov²

¹Ивановский государственный политехнический университет
²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (Иваново)
Ivanovo State Polytechnic University
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS (Ivanovo)
E-mail: abaranov_52@mail.ru

В работе на основе теории Оуэнса – Вендта – Кабли определены значения работы адгезии широкого круга термопластичных полимеров к элементаризованному льноволокну. Методом линейного парного регрессионного анализа изучено влияние дисперсионной и полярной составляющих свободной поверхностной энергии термопластов на работу адгезии к льноволокну.

Ключевые слова: композит; связующее; адгезия; свободная поверхностная энергия; смачивание; тестовая жидкость; краевой угол.

In this paper on the basis of Owens-Wendt-Kabli theory the values of work of thermoplastic polymers' adhesion to elementary flax fiber were defined. The method of linear paired regression analysis was used to study the effect of dispersion and polar components of free surface energy of thermoplastics on the work of adhesion to flax fiber.

Keywords: composit; binder; adhesion; free surface energy; wetting; test liquid; contact angle.

В настоящее время за рубежом большое внимание уделяется разработке полимерных композиционных материалов (ПКМ), содержащих в качестве армирующего наполнителя натуральные волокна (лен, конопля и др.), а в качестве связующего - термопластичные полимеры. Применение волокон природного происхождения позволяет решить такие задачи, как использование возобновляемого ресурса, возможность более полной утилизации материала и, кроме того, снижение стоимости изделий. Замена традиционных ПКМ на биокомпозитные позволяет не только снизить массу изделий, но также уменьшить и себестоимость продукции благодаря более низкой стоимости натуральных наполнителей по сравнению, в частности, со стекловолокном [1].

Как известно [2], одним из важнейших факторов, определяющих свойства ПКМ, является эффективность взаимодействия между фазами, называемая адгезией. При приложении нагрузки на композиционный материал с низкой адгезией между фазами разрушение будет происходить по границе раздела фаз. Какими бы прочными не были сами фазы, при низкой адгезии между ними композиция будет обладать заведомо низкими прочностными свойствами.

В настоящей работе предпринята попытка на примере широкого круга термопластичных полимеров оценить целесообразность их использования в качестве связующего для ПКМ на основе элементаризованного льноволокна.

На прочность адгезионного соединения непосредственное влияние оказывает качество соединяемых поверхностей, характеризуемое таким параметром как свободная поверхностная энергия γ . Свободная поверхностная энергия, или поверхностное натяжение, – основная энергетическая характеристика любого вещества. Поверхностная энергия твердого тела в отличие от поверхностного натяжения жидкости не является равновесной величиной. Эта величина зависит от предыстории поверхности, особенностей ее формирования, может быть различной в различных точках поверхности.

Соотношение поверхностных энергий адгезива (связующего) и субстрата (образца) – основополагающая причина возникновения адгезионных связей. Чем выше поверхностная энергия субстрата, тем лучше он смачивается адгезивом, что является предпосылкой возникновения высокопрочных адгезионных связей. Теоретически, повышая поверхностную энергию субстрата, можно добиться улучшения условий смачивания и, следовательно, увеличения количества адгезионных связей.

Применительно к проблеме создания волокнистых ПКМ адгезия рассматривается в системе двух контактирующих фаз: «адгезив - субстрат» при формировании адгезионного соединения путем нанесения жидкого полимерного адгезива (раствор, расплав) на поверхность твердого субстрата с последующим затвердеванием (испарение растворителя, отверждение в результате химических реакций, затвердевание расплава). Поэтому при выборе компонентов для высокопрочных ПКМ корректнее использовать значения работы адгезии (W_a) не расплава, а отвержденного связующего к волокну.

Для расчета W_a в работе использовали уравнение Юнга-Дюпре (1), а для расчета дисперсионной и полярной составляющих свободной поверхностной энергии выражение (2), основанное на теории Оуэнса – Вендта – Кабли [3]:

$$W_a = \gamma_a (1 + \cos \Theta) \quad (1)$$

$$W_a = 2[(\gamma_s^d \gamma_a^d)^{1/2} + (\gamma_s^p \gamma_a^p)^{1/2}] \quad (2),$$

где: γ_a - свободная поверхностная энергия адгезива или тестовой жидкости, мДж/м²; Θ – краевой угол смачивания, град; γ_s^d и γ_a^d – дисперсионные составляющие свободных поверхностных энергий субстрата (волокна) и жидкой фазы (адгезива) соответственно, мДж/м²; γ_s^p и γ_a^p – полярные составляющие свободных поверхностных энергий, мДж/м².

Способы определения поверхностного натяжения жидкостей хорошо известны. В то же время для твердых тел метод прямого измерения свободной поверхностной энергии в настоящее время отсутствует. Существует несколько методов косвенной оценки величин γ_s , основанные на измерении краевого угла смачивания твердого тела рядом тестовых жидкостей. В данной работе в качестве тестовых жидкостей использовали растворители, обладающие разным соотношением дисперсионной и полярной составляющих свободной поверхностной энергии [4]: дистиллированная вода, диметилформамид, диметилсульфоксид, н-гексан, глицерин, формамид.

Краевой угол смачивания термопластов тестовыми жидкостями определяли гониометрическим методом анализа формы капли, зарегистрированной с помощью катетометра, оснащенного цифровой видеокамерой. Краевой угол смачивания элементаризованного льноволокна оценивали методом Вашбурна, основанного на измерении прироста массы образца в результате капиллярных явлений и адсорбции жидкости [4]. В данном методе пучок волокон, по которому поднимается жидкость,

представляется как пачка капилляров. Капиллярную постоянную образца, зависящую от плотности упаковки волокон, определяли с использованием н-гексана, полностью смачивающего поверхность льняного волокна ($\cos\theta = 1$). Составляющие свободной поверхностной энергии полимеров определяли с помощью линейной аппроксимации уравнений 1 и 2 в координатах $W_a/2(\gamma_a^d)^{1/2} - (\gamma_a^p/\gamma_a^d)^{1/2}$ (рис. 1). Точка пересечения графика с осью ординат представляет собой $(\gamma_s^d)^{1/2}$, а тангенс угла наклона прямой линии $(\gamma_s^p)^{1/2}$.

В работе использованы также данные по краевым углам смачивания и поверхностной энергии термопластичных полимеров, опубликованные в работах [5,6], в частности на рис.1 представлены линейные аппроксимации для гомологического ряда полиамидов и полиэтилена, полученные на основе значений θ , приведенных в работе [5]. Цифры 6, 8 и 10 в обозначении полиамидов указывают на количество атомов углерода в составе исходных мономеров.

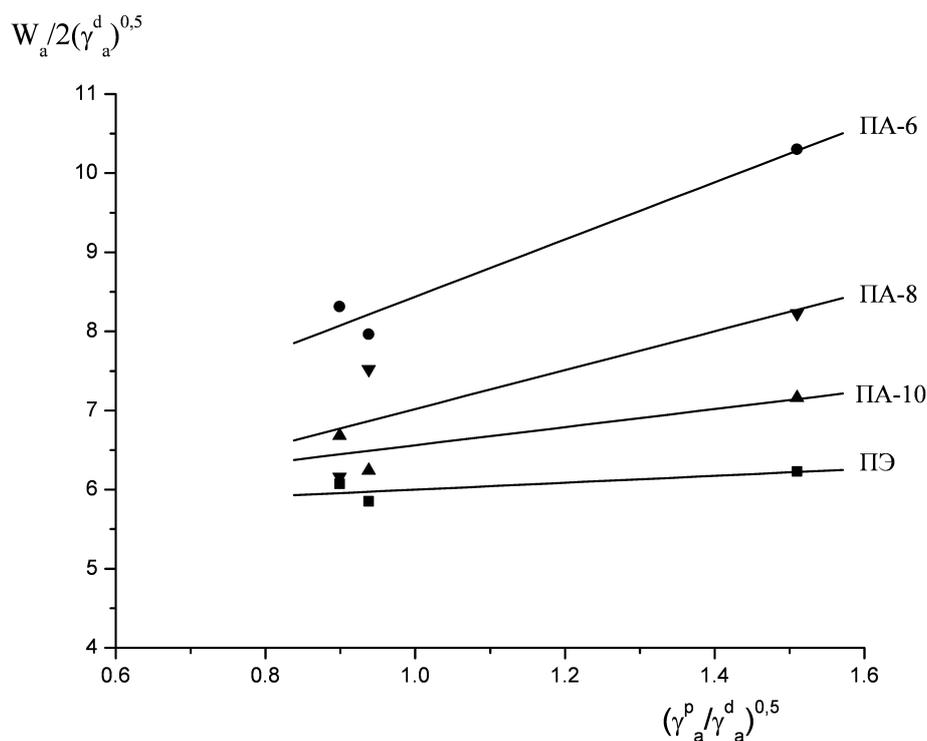


Рис.1 Определение свободной поверхностной энергии полиэтилена и полиамидов в тестовых жидкостях (вода, глицерин, формамид).

На рис.2 и 3 представлены результаты регрессионного анализа, из которого следует, что прогноз адгезионной способности термопластов следует проводить отдельно для полярных и неполярных полимеров. Исключительное место занимает ПЭТФ, занимающий промежуточное положение.

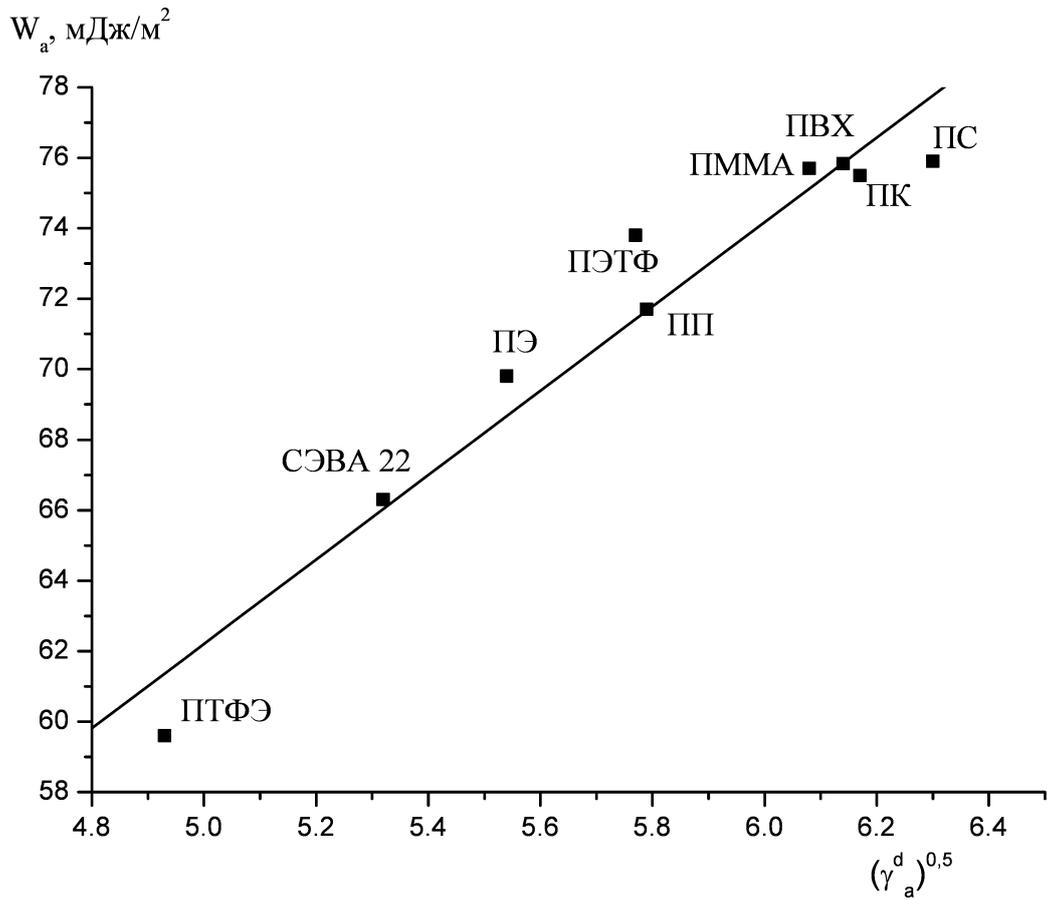


Рис. 2 Влияние значения дисперсионной составляющей поверхностной энергии неполярных полимеров на работу адгезии к элементаризованному льноволокну.

$$W_a = 2,35 + 11,97(\gamma_a^d)^{0,5} \quad R = 0,97$$

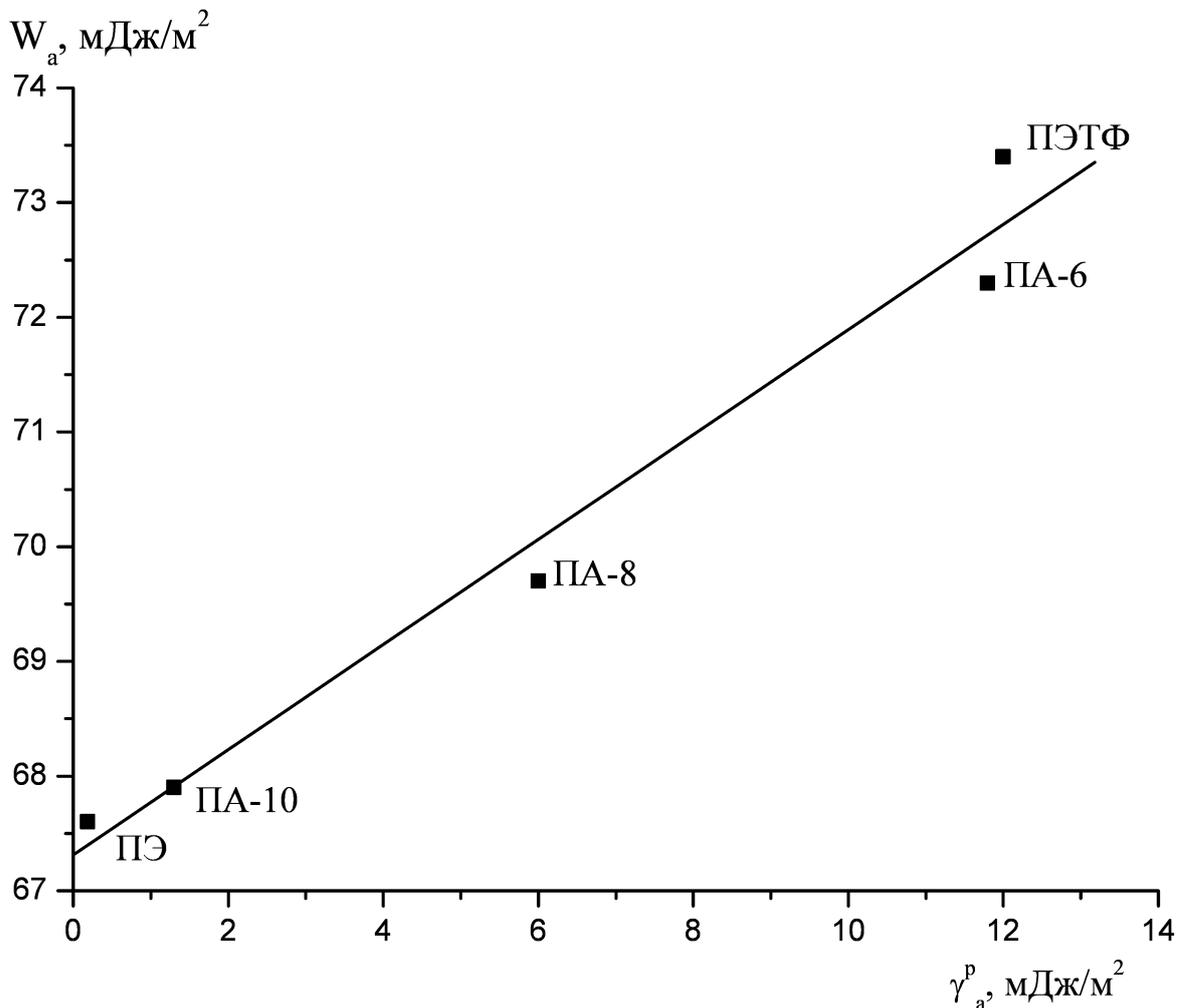


Рис. 3 Влияние значения полярной составляющей поверхностной энергии полярных полимеров на работу адгезии к элементаризованному льноволокну.

$$W_a = 67,3 + 0,458 \gamma_a^p, \quad R = 0,99$$

Анализ представленных на рис.2 и 3 данных, позволяет заключить, что наиболее перспективными для использования в качестве связующего при получении композитов на основе элементаризованного льна являются полистирол и поливинилхлорид.

ЛИТЕРАТУРА

1. Донецкий К. И., Хрульков А. В. Применение натуральных волокон при изготовлении полимерных композиционных материалов //Труды ВИАМ. 2015. № 2. Ст. 09.
2. Богданова Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов. Учебное пособие. М. 2010, 68 с.
3. Owens D.K., Wendt R.C. // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. P. 1741.7.
4. Shaw D.J. Introduction to colloid and surface chemistry. – Oxford: Buttrwoth-Heinemann Ltd., 1992. – 306 p.
5. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М., «Химия», 1976. 232 с.
6. Сокорова Н.В. Кислотные и основные параметры свободной поверхностной энергии полимеров и полимерных композиционных материалов. Диссертация к.х.н. Казанский национальный исследовательский технологический университет. 2011. 168 с.