

4. ГОСТ 25142-82. Шероховатость поверхности. Термины и определения. – Введен 01.01.1983. – М.: Издательство стандартов, 1987. – 22 с.
5. Wenzel, R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water / R.N. Wenzel // Ind. Eng. Chem. – 1996. – № 28(8). – P. 988–994.
6. Cassie, A.B.D. Large contact angles of plant and animal surfaces / A.B.D. Cassie, S. Baxter // Nature. – 1995. – № 155(3923). – P. 21–22.
7. Бойнович, Л. Б. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение / Л. Б.Бойнович, А. М. Емельяненко // Успехи химии. – 2008. – №77 (7). – С. 619–638.
8. Щербина, А.А. Переходные зоны в полимерных адгезионных соединениях. Фазовые равновесия, диффузия, адгезия : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 / А.А.Щербина. – М.: ИФХЭ РАН, 2016. – 411с.
9. Гуль, В.Е. Адгезия полимеров / В.Е. Гуль, Л.Л. Кудряшова. – М.: Изд. АН СССР, 1968. – С. 134–136.

УДК 677.021.051+678.7

ВЛИЯНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ДИССИПАТИВНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА

INFLUENCE OF CELLULOSIC FILLERS ON DISSIPATIVE PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITE MATERIAL

С.А. Кокшаров
S.A. Koksharov

Институт химии растворов имени Г.А. Крестова Российской академии наук (г. Иваново)
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences (г. Ivanovo)
E-mail: ksa@isc-ras.ru

В сообщении приведены результаты оценки площади удельной поверхности льняной костры в сравнении с параметрами для хлопковых и льняных волокнистых материалов и древесных опилок. Прослежена взаимосвязь с эффективностью использования льняной костры в качестве тиксотропной добавки к нефтебитумной вибропоглощающей композиции.

Ключевые слова: целлюлозные материалы, удельная поверхность, полимерные композиты, наполнители, демпфирование.

The report presents data on the specific surface area of flax shive in comparison with cotton and linen fibrous materials and wood sawdust. The results correlate with the effectiveness of the use of a flax shive as a thixotropic additive to the oil-bituminous damping composite materials.

Keywords: cellulose materials, specific surface area, polymer composites, fillers, damping.

Программа реализации проекта межрегионального кластера по выращиванию и глубокой переработке льноволокна в период с 2018 по 2022 годы предполагает восстановление полной технологической цепочки льняного производства, от выращивания льна до выпуска конечной продукции из льняных и полульняных тканей. Выпуск льноволокна должен достичь уровня 100 тыс. тонн в год, что обеспечит объем реализации текстильной продукции на сумму порядка 8200 млн. рублей в год. Масштабность проекта можно оценить в сопоставлении с аналитической информацией крупнейшей в мире статистической базы данных в области продовольствия и сельского хозяйства FAOSTAT [1], согласно которой объем мирового производства льняного волокна в 2015 и 2016 г.г. составил 750-800 тыс. тонн в год.

Наряду с задачами рационального использования льноволокна возрастает актуальность поиска эффективных методов переработки отделяемой древесной части льняного стебля – костры, удельный выход которой составляет более 2,5 тонн на 1 т полученного волокнистого сырья. Часто льняную костру используют на постилку скоту, либо прессуют в топливные брикеты. Техническое применение костра находит в производстве строительных материалов: древесных плит, древесно-цементных композитов. Имеются рекомендации по применению костры для получения сорбционных и фильтрующих материалов. В настоящем исследовании проводится оценка перспективности использования костры в качестве наполнителя полимерных композиций при получении вибропоглощающих материалов.

Производство вибропоглощающих материалов – это активно развивающаяся сфера создания полимерных композитов, применяемых для защиты технических объектов во всех сферах производственной деятельности, включая объекты машиностроения (автопром, авиа-, судо-, станко-, лифто-, вагоностроение, сельскохозяйственная техника), промышленного и жилищного строительства, инженерных коммуникаций и т.д. Самый емкий сектор применения вибропоглощающих материалов – это автомобильная промышленность. По данным Grand View Research, емкость рынка средств защиты от вибраций в автомобильной промышленности оценивается в 8 млрд. долл. США ежегодно [2]. Суммарная емкость отечественного рынка в машиностроении оценочно составляет 16,2 млрд. руб. в год. Спрос на звуко- и вибропоглощающие материалы в строительной отрасли может достигать 700 млн. рублей.

Существует много видов виброматериалов, которые объединяет одно общее качество: в их состав обязательно входит вязкий материал, изготовленный из битума, синтетического каучука и т.п. Благодаря наличию в них большого внутреннего трения, а соответственно и механических потерь, они хорошо гасят колебания. Используя вибропоглощающие изделия, можно достичь уменьшения уровня шумов до 85% в диапазоне частот от 20 до 2000 Гц. Не смотря на то, что диссипация энергии обеспечивается непосредственно полимерным компонентом, его содержание в композиции, как правило, не превышает 30 масс.%, а эффективность вибропоглощения во многом определяется комплексом добавок минеральной и органической природы. Более половины массы приходится на наполнители, преимущественно твердые неорганические материалы: мел, слюда, тальк, графит, каолин и проч. Согласно представлениям [3], имеется три механизма проявления благоприятного воздействия наполнителя на диссипативные свойства композита:

- трение между контактирующими частицами наполнителя, например, в агрегатах частиц;
- трение между полимером и наполнителем при отсутствии адгезии между ними;
- повышение механических потерь в зоне границы раздела вследствие изменения структуры вязущего в поле действия поверхностных сил наполнителя.

Наибольшее усиление диссипативных свойств обеспечивают чешуйчатые наполнители и волокнистые. Добавки волокнистых наполнителей (в т.ч. минеральных и органических) имеют особое значение, поскольку обеспечивают ряд дополнительных ценных качеств, связанных с повышением пластичности вибропоглощающих покрытий. Это определяет их функцию тиксотропной добавки, расширяющей возможности применения материалов для монтажа на поверхности со сложным рельефом (острые углы, изгибы, неровности и др.), а также обуславливает их пригодность к переработке заготовок с закрепленным демпфирующим покрытием (глубокой вытяжке, штамповке, профилированию). Немаловажное значение имеет расширение частотного и температурного диапазона проявления диссипативной активности материалов, модифицированных древесными опилками [4], и повышение морозостойкости покрытий, содержащих в рецептуре вязкоупругого слоя отходы производства хлопка [5].

Важной структурообразующей характеристикой наполнителя является величина площади его удельной поверхности $S_{уд}$. Согласно принятой градации активности наполнителя [6] вещества с $S_{уд}$ до $10 \text{ м}^2/\text{г}$ считаются инертными, до $60 \text{ м}^2/\text{г}$ – полуактивными,

свыше $60 \text{ м}^2/\text{г}$ – высокоактивными. В частности, широко используемые препараты слоистых силикатов, например, цеолита в природной немодифицированной форме характеризуются значениями $S_{уд}$ на крайне низком уровне $0,05 \dots 0,23 \text{ м}^2/\text{г}$. Величина показателя для гипса строительного с размером частиц 80 мкм составляет $0,13 \text{ м}^2/\text{г}$, для талька с длиной пластинок $4,7 \text{ мкм} - 8,1 \text{ м}^2/\text{г}$. Целлюлозные тиксотропные добавки также не относятся к числу активных наполнителей. Согласно данным [7] внутренняя поверхность хлопка, определенная по данным адсорбции азота, составляет $0,72 \text{ м}^2/\text{г}$, а для древесных опилок величина $S_{уд}$ колеблется в диапазоне от 2 до $6 \text{ м}^2/\text{г}$ [8].

Для повышения активности минеральных наполнителей весьма продуктивными могут стать освоенные нами методы ультрадиспергирования и получения стабильных нанодисперсных форм, которые многократно превосходят влияние микродисперсных аналогов в эффективности структурной модификации связующего в полимерно-волоконистых композитах и полимер-цементных материалах [9, 10]. В частности, уменьшение размера частиц хлорида кальция с 20 мкм до 100 нм обеспечивает увеличение величины $S_{уд}$ с $0,02$ до $67,3 \text{ м}^2/\text{г}$. Это позволяет в 30 раз сократить количество упрочняющей добавки для обеспечения эквивалентного возрастания предела прочности силикатного композита [11]. Аналогично снижение размера частиц упрочняющей добавки с 500 нм до $3-5 \text{ нм}$ позволяет увеличить прирост модуля упругости полимерно-волоконистых композитов с 1,9 до 7 раз при одинаковой массовой доле модификатора [12]. Перспективными могут стать применение полимерных наполнителей с высокоразветвленной структурной организацией, а также методы локальных изменений микрорельефа синтетических волокон, которые с успехом применены для регулирования упругодеформационных свойств полимерно-волоконистых композитных материалов [13-15].

Применение льняного сырья позволяет существенно усилить роль целлюлозных наполнителей. Даже в исходном, не подготовленном виде льноволокнистые материалы характеризуются удельной поверхностью более $15 \text{ м}^2/\text{г}$ по данным адсорбции азота [16] и $11,7 \text{ м}^2/\text{г}$ по сорбции йода [17]. Еще более высоким «потенциалом активности» обладает льняная костра, основу которой, как показано на рисунке (фрагмент «а»), составляет ксилема – проводящая ткань, обеспечивающая движение впитываемой из почвы влаги в процессе онтогенеза растения. В отличие от большинства травянистых растений с пучковым типом расположения проводящих тканей в структуре стебля (фрагмент «б»), стебель льна имеет характерный для древесных растений непучковый тип строения, в котором ксилема образует мощный сплошной слой, образованный правильными рядами полых трахеальных элементов (трахеи и трахеиды).

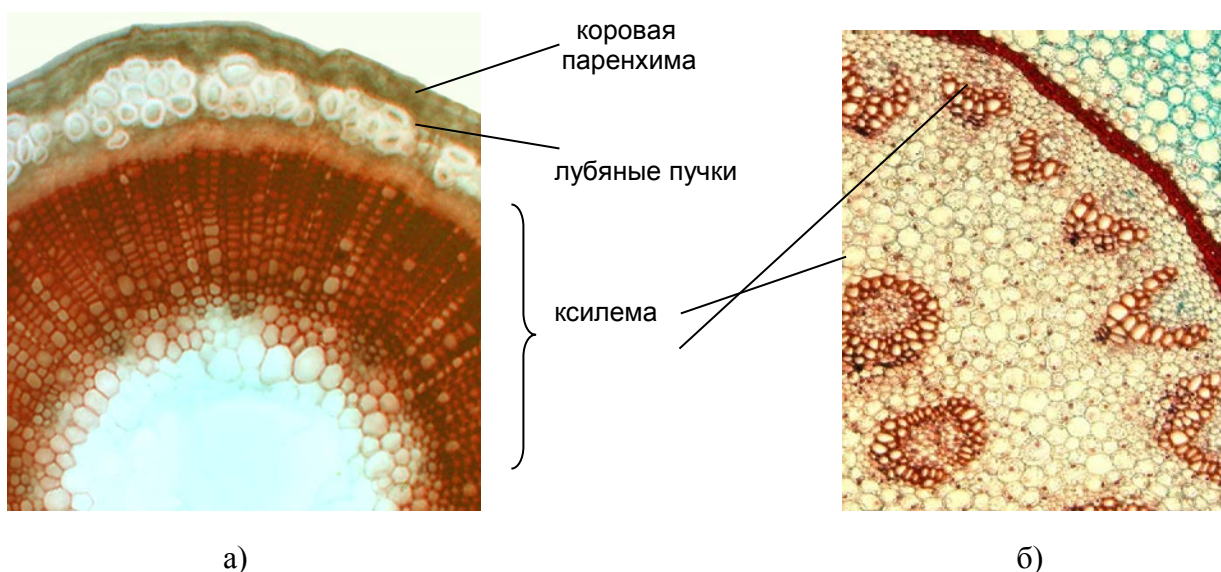


Рис.1. Микроснимки поперечного среза льняного стебля (а) и клевера (б)

Средние значения радиального диаметра гистологических элементов ксилемы льна варьируют от 15 до 30 мкм, а толщина клеточных стенок составляют от 2 до 5 мкм. В стенках трахеид имеется большое количество поровых отверстий для радиального перераспределения влаги и питательных веществ к живым клеткам периферийных слоев. Специфика строения льняной ксилемы предопределяет наличие высокоразвитой внутренней поверхности.

Оценка параметров поровой структуры сравниваемых целлюлозных материалов проведена в сопоставимых условиях методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на автоматическом анализаторе Nova Series 1200e с программным обеспечением NOVA Win-2.1 для расчета площади удельной поверхности материалов методом Brumauer–Emmett–Teller (BET). Результаты измерений формируют следующий ряд по нарастанию $S_{уд}$ (м²/г):

$$2,4 \text{ (хлопковые угары)} < 6,1 \text{ (древесные опилки)} < 14,7 \text{ (льняные угары)} < 33,1 \text{ (костра)}.$$

Модельные эксперименты по оценке влияния целлюлозных наполнителей проведены на примере битумной композиции по патенту [18], содержащей (масс. ч.): битум нефтяной БН 90/10 -100; графит – 10; каолин – 70; тальк – 50; целлюлозный наполнитель – 0 / 45. Экспериментальные образцы композитов получали путем калибрования жгута нагретой до размягчения композиции с помощью валковой пары в лист толщиной 2 мм. Определение коэффициента механических потерь осуществляли методом вынужденных резонансных колебаний [19] на установке для измерения динамического модуля упругости консольно зажатого составного стержня (стальная демпфируемая пластина толщиной 1 мм с вибропоглощающим материалом).

Между упруго-деформационными свойствами полимерно-волокнистых композитов и их вибродемпфирующей способностью существует прямо пропорциональная взаимосвязь. В общем виде она вытекает из известного соотношения коэффициента механических потерь демпфируемой пластины с нанесенным слоем вибропоглощающего материала [20]:

$$\eta_{12} = \eta_2 \frac{\alpha\chi}{1 + \alpha\chi} \times \frac{3 + 6\chi + 4\chi^2 + \alpha\chi^3 + \alpha^2\chi^3}{1 + 2\alpha\chi(2 + 3\chi + 2\chi^2) + \alpha^2\chi^4}, \quad (1)$$

где η_{12} – коэффициент механических потерь многослойного образца, η_2 – коэффициент механических потерь полимерной композиции; $\alpha = E_2/E_1$, где E_2 и E_1 – динамические модули материала вибропоглощающего слоя и демпфируемой пластины соответственно; $\chi = h_2/h_1$, где h_2 и h_1 – толщины материала и демпфируемой пластины соответственно.

Для условий проведения эксперимента соотношение $h_2/h_1=2$ является постоянной величиной, а динамические модули стали (демпфируемой пластины) и вибропоглощающего слоя имеют порядок 10^{11} и 10^8 Н/м² соответственно. В этом случае выражение (1) упрощается до соотношения [21]:

$$\eta_{12} = 62\eta_2 E_2 / E_1. \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что при равной толщине материала вибропоглощающего слоя его эффективность прямо пропорциональна произведению коэффициента потерь вибропоглощающего материала η_2 на его динамический модуль E_2 . Результаты экспериментального определения характеристических параметров исследуемых образцов приведены в таблице.

Сопоставление влияния целлюлозных наполнителей на динамические свойства нефтебитумной композиции и вибропоглощение демпфируемой пластины

Наполнитель	η_2 , у.е.	$E_2 \cdot 10^{-8}$, Н/м ²	η_{12} , у.е.
-	0,37	6,5	0,074
хлопковые угары	0,38	6,9	0,081
древесные опилки	0,42	6,9	0,09
льняные угары	0,50	7,6	0,118
льняная костра	0,62	8,2	0,158

Следует обратить внимание, что хлопковый наполнитель и древесные опилки практически одинаково изменяют показатель E_2 , характеризующий способность полимерной композиции воспринимать колебательную энергию и передавать ее по объему. Вместе с тем возрастающие значения коэффициента механических потерь η_2 показывают, что за исключением хлопка другие виды целлюлозного наполнителя способствуют увеличению количества энергии, которую полимерный слой может рассеять (перевести в тепловую энергию колебательных движений термопластичной полимерной основы). Для льняных материалов прирост наблюдается для обеих характеристик динамических свойств битумной композиции, что определяет совокупное увеличение коэффициента механических потерь составного образца с демпфируемой пластиной в 1,6 и 2,1 раза для рецептурных вариантов с добавками льняного волокна и льняной костры соответственно.

Для всех характеристик диссипативной способности наполненных полимерных вибропоглощающих материалов наблюдаются удовлетворительные корреляции с показателем удельной поверхности целлюлозного модификатора:

$$\eta_2 = 0,365 + 0,0095 \cdot S_{уд} - 5 \cdot 10^{-5} S_{уд}^2; R^2 = 0,9988;$$

$$E_2 = (6,6356 + 0,056 \cdot S_{уд} - 0,0001 \cdot S_{уд}^2) \cdot 10^{-8}; R^2 = 0,9848;$$

$$\eta_{12} = 0,0745 + 0,0028 \cdot S_{уд} - 6 \cdot 10^{-6} S_{уд}^2; R^2 = 0,9985.$$

Таким образом, результаты проведенных исследований демонстрируют возможность эффективного применения малоиспользуемого сырьевого ресурса - льняной костры - в производстве вибропоглощающих материалов. Преимущества данного вида наполнителя в сравнении с хлопковыми и льняными угарами или древесными опилками обусловлены повышенным уровнем внутренней удельной поверхности целлюлозного наполнителя. Выявленные корреляции позволяют предполагать, что, добываясь при модификации целлюлозного наполнителя повышения $S_{уд}$ до 60 м²/г и более, можно достичь трехкратного увеличения показателя η_{12} .

ЛИТЕРАТУРА

1. [Flax fibre and tow production in 2015-2016; Crops/Regions/World List/Production Quantity \(from pick lists\)](http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC). UN Food and Agriculture Organization, Statistics Division // Электронный ресурс. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>. (Дата обращения 28.05.2018).
2. Automotive Noise, Vibration & Harshness Materials Market Analysis By Product (Molded Rubber, Metal, Foam & Film Laminates, Molded Foam, Engineering Resins) By Application (Absorption), By End-use & Segment Forecasts, 2018–2025 // Электронный ресурс. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/automotive-nvh-materials-market>. (Дата обращения 04.05.2018).
3. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978. 301 с.
4. Черкасов, В. Д. и др. Влияние наполнителей на диссипативные свойства полимерного композиционного материала на основе эпоксидной смолы // Региональная архитектура и строительство. 2016. № 2. С. 10-16.

5. Патент РФ №2542291. Невысыхающая резиновая смесь / Воскун М.Д. и др.- Заявл. 23.07.2013. Оpubл. 20.02.2015.
6. Nushak L., Lytin P., Vachiany B. Light filler for polymer // Gumml-Asbast-Kunststoffe. 1984. Vol. 42. N11. P. 584–592.
7. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. - М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1962. 712 с.
8. Просвирников Д. Б. и др. Исследование процесса делигнификации древесины, предварительно активированной паровзрывной обработкой // Вестник технологического университета. 2015. Т.18. №22. С. 103-106.
9. Koksharov S.A. et al. Condition of the Mechanoactivated Calcium Chloride Solution and its Influence on Structural and Mechanical Characteristics of Cement Stone // Eurasian Chemico-Technological Journal. 2015. Vol. 17. N4. P. 327-333.
10. Кокшаров С.А. О применении метода динамического светового рассеяния для оценки размера наночастиц в бикомпонентном гидрозоле // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. № 1. С 33-36.
11. Кокшаров С.А. и др. Анализ влияния дисперсности хлорида кальция в механоактивированном растворе на структуру и свойства цементного камня // Строительные материалы. 2016. №1-2. С. 55-61.
12. Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л., Федосов С.В. Получение армированных композиционных материалов с нанопористым текстильным носителем и щеточным строением полимерного межфазного слоя // Российский химический журнал. 2015. Т. 59. №3. С. 112-123.
13. Koksharov S.A., Kornilova N.L., Fedosov S.V. [Development of reinforced composite materials with a nanoporous textile substrate and a brush-structured polymer interfacial layer](#) // Russian Journal of General Chemistry. 2017. Vol. 87. N6. P. 1428-1438.
14. Kornilova N., Koksharov S., Arbusova A. et al. Development of reinforced interlining materials to regulate elastic properties // Indian Journal of Fibre & Textile Research. 2017. Vol. 42. P. 150-159.
15. Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л., Федосов С.В. Модификация полиэфирного волокна для создания композитных материалов с регулируемой жесткостью // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 6. С. 105-111.
16. Nikiforova T.E., Kozlov V.A. Regularities of the effects of the nature of polysaccharide materials on distribution of heavy metal ions in a heterophase biosorbent-water solution system // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2016. Vol. 52. N3. 399–424.
17. Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А. Технологические подходы к биомодификации структуры льняного волокна для получения сорбционных материалов // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2017. №1. С. 319-324.
18. Патент РФ 2188214. Виброшумопоглощающий листовый материал и способ его получения / Воскун М.Д. и др.- Заявл. 01.11.2000; Оpubл. 27.08.2002
19. Боголепов И.И. Промышленная звукоизоляция.- Л.: Судостроение. 1986, 386 с.
20. Иванов Н.И., Никифоров А.С. Основы виброакустики. СПб.: Политехника. 2000. 482 с.
21. Милонова Н.А. и др. Применение полимерных волокон для регулирования вибропоглощающих свойств композиционных материалов // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2003. Т. 46. № 1. С. 74–76.