

МЕЛЬНИК Л. І.

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

СВІДЕРСЬКИЙ В. А.

<https://orcid.org/0000-0002-2246-3896>e-mail: xtkm@kpi.ua

ЧЕРНЯК Л. П.

<https://orcid.org/0000-0001-8479-0545>e-mail: lpchernyak@ukr.net

НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського»

ОСОБЛИВОСТІ ВУЛКАНІЧНИХ ПОРІД ЯК МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

Наведено результати дослідження різновидів вулканічних порід як матеріалів-наповнювачів полімерних композитів. Визначено відмінності хіміко-мінералогічного складу, структурних характеристик та ліофільності поверхні перліту, цеоліту і андезиту як критеріїв ефективності їх використання при взаємодії з полімерними зв'язувачами при виготовленні композиційних матеріалів.

Ключові слова: композит, наповнювач, склад, властивості поверхні, ліофільність.

LIUBOV MELNYK, VALENTYN SVIDERSKYI, LEV CHERNYAK
National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

FEATURES OF VOLCANIC ROCKS AS MATERIALS FOR POLYMERIC COPOSITES

Fillers or reinforcing components are an integral part of composite materials. A classification of composites according to structural features and fineness has been adopted. Ideas about the effect of fillers on the physical, mechanical and operational characteristics of composite materials and products have been defined and are constantly being deepened.

In this regard, the use of volcanic rocks as fillers is noteworthy. The prospects for the use of certain types of volcanic rocks as disperse fillers of polymer composites are justified by their significant distribution and accumulation of fine fractions of screenings as waste during their extraction and processing. At the same time, the achievement of the effectiveness of such raw materials requires a deepening of ideas about the composition and physico-chemical properties, in the direction of which this work has been done.

Physical and chemical studies in terms of evaluating the suitability of volcanic rocks (perlite, zeolite, andesite) as ingredients of polymer composite materials made it possible to obtain quantitative data on their chemical and mineralogical composition, hydrophilic-lyophilic balance and energy state of their surface.

The interpretation of the obtained results concerning the potential interaction of the studied materials with polymeric binders is given taking into account the above features of their composition, structure and quantitative IR spectroscopy data in terms of structure-forming bonds Si-O-Si, S-O-Al, hydroxyl groups and adsorbed water.

These features indicate the possibility of choosing volcanic rocks as fillers for polymer composites with the required lyophilic-lyophobic balance and energy state of their surface and providing an unlimited level of interaction with polymer binders as a factor in shaping the structure and properties of composites.

Keywords: composite, filler, composition, surface properties, lyophilicity.

Постановка проблеми у загальному вигляді

та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями

Наповнювачі або армуючі компоненти є невід'ємною складовою композиційних матеріалів [1–3]. Прийнята класифікація композитів за структурними ознаками та дисперсністю наповнювачів, відповідно до них визначені та постійно поглиблюються уявлення про вплив різновидів наповнювачів на фізико-механічні та експлуатаційні характеристики композиційних матеріалів і виробів [4–6].

Для виготовлення полімерних композитів застосовуються дисперсні органічні та неорганічні наповнювачі [7, 8], коло яких постійно розширюється.

В цьому зв'язку привертає увагу використання вулканічних порід як наповнювачів, ефективність чого доведена в ряді промислових технологій. Так, у виробництві бетонів як будівельних композитів застосовуються подрібнені граніти в вигляді щебеню та гравію [9, 10], у виробництві теплоізоляційних матеріалів – базальтове волокно [11, 12]. Перспективність застосування певних різновидів вулканічних порід як дисперсних наповнювачів полімерних композитів обґрунтовується їх значним розповсюдженням і накопиченням тонких фракцій відсівів як відходів при їх видобутку і переробці. Разом з цим, досягнення ефективності застосування такої сировини потребує поглиблення уявлень про склад і фізико-хімічні властивості, в напрямку чого виконана подана робота.

Виклад основного матеріалу

Об'єктами дослідження стали відсівні видобутку та переробки вулканічних порід Закарпатської області України: перліт Беренівського родовища, цеоліт Сокириничького родовища, андезит Хустського родовища.

В роботі застосовували комплекс сучасних фізико-хімічних методів аналізу:

- визначення хімічного складу матеріалів;
- рентгенофазовий аналіз вихідних матеріалів за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07;

- інфрачервона спектроскопія матеріалів за допомогою Srescord-75;
- визначення ліофільності та питомої поверхні частинок матеріалів за кутом змочування при натіканні полярною та неполярною рідинами.

Досліджувані вулканічні породи значно відрізняються за хіміко-мінералогічним складом. Так, хімічний склад проб за кількісним вмістом оксидів характеризується наявністю наступних рядів (табл. 1):

- по SiO_2 – перліт > цеоліт > андезит;
- по Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO - перліт < цеоліт < андезит;
- по $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – перліт > андезит > цеоліт.

Таблиця 1

Хімічний склад порід

Код проби	Вміст оксидів, мас. %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	в.п.п.
перліт	72,08	12,92	1,50	0,90	0,88	0,63	3,76	4,33	3,00
цеоліт	68,02	13,04	1,92	0,30	2,71	1,63	1,57	2,64	16,94
андезит	59,70	16,97	8,42	0,72	5,76	1,21	2,68	1,82	1,11

За мінералогічним складом (рис. 1–3) перліт відзначається переважним розвитком склофази із включеннями кристалічних фаз кварцу та польових шпатів.

При меншій, ніж у перліту, кількості склофази цеоліт характеризується розвитком кристалічних фаз клиноптилоліту, кварцу та польових шпатів.

Андезит відрізняється переважним розвитком кристалічних фаз андезину, авгіту, біотиту, рогової обманки та магнетиту.

Властивості поверхні вулканічних порід

Детальний кількісний ІЧ-спектральний аналіз досліджуваних природних матеріалів показав присутність в їх складі більш простих сполук, функціональних груп та хімічних зв'язків (рис. 4).

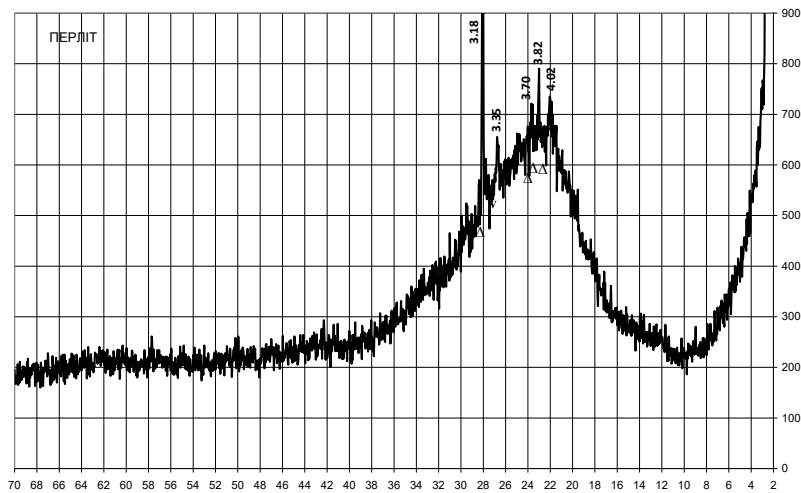


Рис. 1. Дифрактограма перліту: v – кварц, Δ – польовий шпат

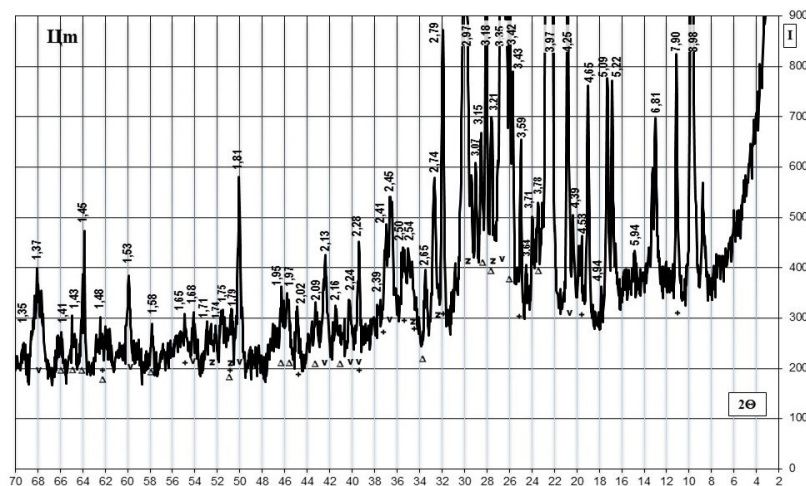


Рис. 2. Дифрактограма цеоліту: z - клиноптилоліт, v - кварц, + - каолініт, Δ - польовий шпат

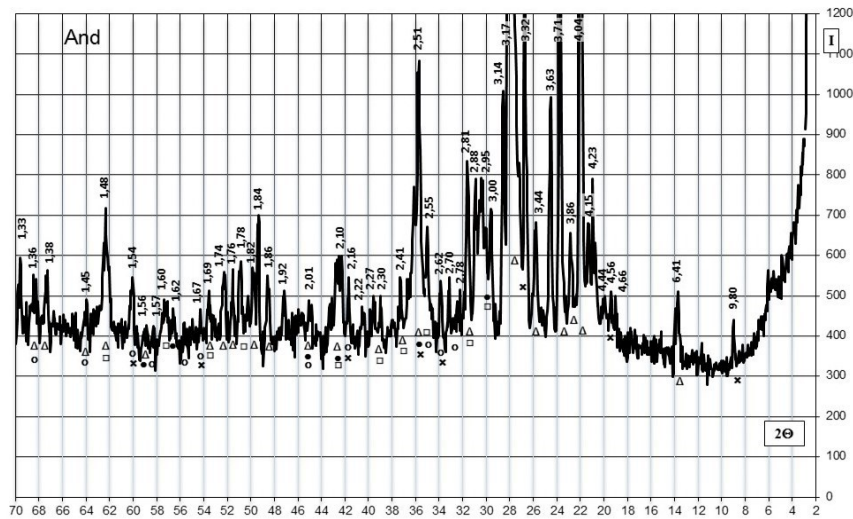


Рис. 3. Дифрактограма андезиту: Δ - олигоклаз-андезин, ● - аегіт, □ - магнетит, ○ - рогова обманка, × - біотит

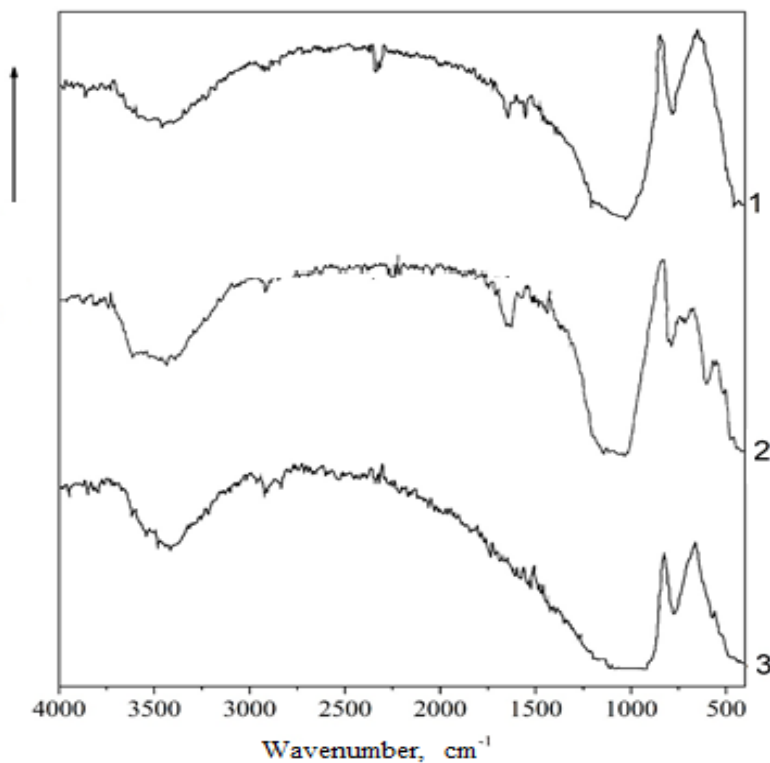


Рис. 4. ІЧ-спектри природних матеріалів: 1 – перліт; 2 – цеоліт; 3 – андезит

Серед останніх в першу чергу слід відмітити коливання структуроутворюючих місткових і немісткових зв'язків Si–O–Si (валентний інтервал 640-690 cm^{-1} , за виключенням цеоліту та 1000-1126 cm^{-1}), Si–O–Al (710-780 cm^{-1}). Присутні також характеристичні смуги поглинання, відповідальні за деформаційні коливання зв'язків Si–O⁻ (440-436 cm^{-1}) та Si–O–Al (507-593 cm^{-1}). При цьому слід відмітити наявність більш широкого спектру поглинання для останніх у випадку цеоліту.

Заслугове також уваги присутність для цеоліту смуг поглинання в діапазоні 1426-1453 cm^{-1} , які можуть бути зв'язані з присутністю в матеріалах сполук кальцію. Враховуючи відмічені особливості хімічного й мінералогічного складу досліджуваних матеріалів та ступінь достовірності фізико-хімічного аналізу для оцінки енергетичного стану та реакційної здатності було використано метод

кількісної ІЧ-спектроскопії в частині валентних коливань зв'язків Si–O–Si та Si–O–Al, які зафіксовано для всіх досліджуваних матеріалів.

Порівняння здійснювались з використанням наступних параметрів характеристичних смуг поглинання валентних коливань відмічених зв'язків в складі ІЧ-спектрів:

- положення максимальної смуги поглинання, cm^{-1} ;
- відношення їх інтенсивностей до фонові (J_0/J);
- напівширина смуги поглинання ($\Delta\nu_{1/2}$, cm^{-1}).

Використання вказаних показників дозволяє отримати об'єктивну і об'ємну інформацію відносно стану досліджуваних зв'язків в складі неорганічних матриць. Це стосується їх відносної міцності, що визначається ступенем зміщення максимуму смуги поглинання, кількості за даними відношення інтенсивностей J_0/J , та розподілу енергетичного спектра по величині напівширини цієї ж смуги.

Аналіз положення максимумів смуг поглинання, характеристичних для валентних коливань зв'язків Si–O–Si, на ІЧ-спектрах природних матеріалів показав наявність відносно вузького їх інтервалу (1000–1080 cm^{-1}) для перліту. У випадку андезиту він перебуває в межах 913–1100 cm^{-1} , а цеоліту 1027–1126 cm^{-1} (табл. 2).

Наявність таких особливостей стосовно положення максимумів характеристичних смуг поглинання

дозволяє стверджувати, що частина найбільш міцних зв'язків Si–O–Si перебуває в складі андезиту (смуга при 913 см⁻¹). Дещо слабші зв'язки характерні перліту і частково цеоліту. В той же час слід відмітити, що найбільш міцні з них фіксуються для перліту (смуга при 1126 см⁻¹) та андезиту (1100 см⁻¹).

В кількісному відношенні стосовно вказаних зв'язків досліджувані матеріали розмітити по мірі зменшення: андезит > перліт > цеоліт. При цьому різниця між крайніми членами цього ряду може досягати до десяти разів, а між андезитом і перлітом до 2,5 разів.

Енергетичний спектр зв'язків Si–O–Si найбільш широкий для перліту ($\Delta\nu_{1/2} = 1064 \text{ см}^{-1}$). Його величина зменшується при переході до цеоліту в два рази.

Стосовно структуроутворюючих зв'язків Si–O–Al найбільша відмінність в частині розташування максимумів їх характеристичних смуг поглинання зафіксовано для андезиту (відповідно 773 см⁻¹) поступаються Si–O–Si. Максимум їх кількості відмічено у андезиту, потім йдуть перліт, цеоліт.

Енергетичний спектр цих зв'язків найбільш широкий для перліту (113 см⁻¹) і вузький для цеоліту ($\Delta\nu_{1/2}$ перебуває в межах від 46,7 (смуга при 710 см⁻¹) до 73,3 см⁻¹ (смуга при 773 см⁻¹).

Окрім згаданих вище структуроутворюючих зв'язків за участю оксидів кремнію та алюмінію в складі досліджуваних природних матеріалів методом ІЧ-спектроскопії встановлено присутність цілого ряду функціональних груп (ОН), сполук (H₂O) та зв'язків (C–H). Їх валентні коливання фіксуються відповідно в діапазонах 3620–3873, 3560–3440 та 2847–2980 см⁻¹.

Слід відмітити наявність смуг поглинання, що відповідають за диференційні коливання адсорбованої води при 1620–1640 см⁻¹ для перліту і цеоліту.

Відносно валентних коливань гідроксильних груп встановлено наявність високочастотних та низькочастотних смуг для цеоліту (3815 і 3620 см⁻¹) і андезиту (3867 і 3813 см⁻¹) (табл. 3).

Таблиця 2

Параметри характеристичних смуг поглинання валентних коливань зв'язків Si–O–Si (1913–1126 см⁻¹) та Si–O–Al (710–780 см⁻¹)

Положення максимуму смуги поглинання, см ⁻¹	Відношення J ₀ /J	$\Delta\nu_{1/2}$, см ⁻¹
<i>Перліт</i>		
1020	21,00	1064,0
773	0,73	113,0
<i>Цеоліт</i>		
1126	9,11	} 506,0
1027	10,12	
773	0,55	73,3
710	0,17	46,7
<i>Андезит</i>		
1100	51,00	–
913	53,00	–
773	1,24	–

Таблиця 3

Параметри характеристичних смуг поглинання валентних коливань ОН-груп (3620–3873 см⁻¹), адсорбованої (3560–3400 см⁻¹) та зв'язків С–Н (2847–2980 см⁻¹)

Положення максимуму смуги поглинання, см ⁻¹	Відношення J ₀ /J	$\Delta\nu_{1/2}$, см ⁻¹
<i>Перліт</i>		
3873	0,08	–
3466	0,50	–
2927	0,10	} 73,2
2853	0,06	
<i>Цеоліт</i>		
3815	0,07	–
3620	0,60	100,0
3440	0,76	380,0
2926	0,12	–
2853	0,07	–
<i>Андезит</i>		
3867	0,07	–
3817	0,07	–
3560	0,60	} 425,6
3500	0,58	
3433	0,60	
2980	0,06	
2933	0,16	–
2847	0,08	–

Їх кількість стосовно високочастотних видів для всіх дослідних природних матеріалів зафіксована на рівні 0,07–0,08.

Максимальна концентрація низькочастотних ОН-груп спостерігається для цеоліту ($J_0/J=0,60$ для смуги 3620 см^{-1}) при півширині останньої 100 см^{-1} .

Стосовно адсорбованої води самий широкий діапазон смуг її поглинання ($3433\text{-}3560 \text{ см}^{-1}$) відмічено для андезиту. Інші матеріали за положенням максимуму характеристичних смуг розміщуються наступним чином: перліт (3466 см^{-1}) < цеоліт (3440 см^{-1}).

Кількість адсорбованої води (за відношенням J_0/J смуг поглинання в діапазоні $3400\text{-}3560 \text{ см}^{-1}$) для досліджуваних матеріалів значно перевищує гідроксильні групи і перебуває в межах $0,50$ (перліт) – $0,76$ (цеоліт).

Валентні коливання зв'язків С–Н для природних матеріалів спостерігаються в інтервалі частот $2847\text{-}2980 \text{ см}^{-1}$ для андезиту та $2853\text{-}2927 \text{ см}^{-1}$ цеоліту, перліту.

В кількісному відношенні перевагу має андезит по смугі поглинання при 2933 см^{-1} ($0,16$) на фоні $0,07\text{-}0,12$ у цеоліту та $0,06\text{-}0,10$ для перліту. Тільки для останнього зафіксовано відносно вузький розподіл енергетичного спектру (до $73,2 \text{ см}^{-1}$). У інших досліджуваних інгредієнтів вказаний параметр не зафіксовано.

Наявність в природних матеріалах вулканічного походження відмічених особливостей хіміко-мінералогічного складу, структуроутворюючих зв'язків, присутності гідроксильних груп, адсорбованої води та груп С–Н в певній мірі на склад та енергетичний стан їх поверхні.

Встановлено, що серед досліджуваних проб найкращим змочуванням полярною і неполярною рідиною при коефіцієнті ліофільності $1,51$ відзначається природний цеоліт (табл. 4).

Таблиця 4

Енергетичний стан поверхні природних матеріалів

Матеріал	Змочуваність при натіканні		Коефіцієнт ліофільності	Умовний tg кута діелектричних втрат
	вода	ксилол		
Перліт	0,45	0,31	1,45	0,016
Цеоліт	0,71	0,47	1,51	0,025
Андезит	0,69	0,35	1,97	0,027

Проба андезиту при приблизно однаковій із цеолітом змочуваності полярною рідиною поступається по змочуваності неполярною рідиною і має більший коефіцієнт ліофільності $1,97$. Перліт поступається цеоліту і андезиту по змочуваності полярною і неполярною рідинами та по значенню коефіцієнту ліофільності.

Схожа картина спостерігається і при оцінці енергетичного стану поверхні досліджуваних матеріалів за показниками умовного tg кута діелектричних втрат. У цеоліту і андезиту тангенс кута в $1,6\text{-}1,7$ рази відповідно вищий, ніж для перліту.

Аналогічним чином для досліджуваних матеріалів співвідноситься і ефективна питома поверхня, найбільшими значеннями якої по воді та по ксилолу відзначається природний цеоліт (табл. 5).

Таблиця 5

Ефективна питома поверхня

Матеріал	Ефективна питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$	
	вода	ксилол
Перліт	4,5	2,9
Цеоліт	18,1	12,9
Андезит	10,1	5,0

За значеннями ефективної питомої поверхні по полярній і неполярній рідині утворюється загальний ряд: цеоліт > андезит > перліт. Проте при цьому показники по воді суттєво перевищують показники по ксилолу.

Таким чином, представлені дані переконливо свідчать, що досліджувані вулканічні породи характеризуються різним хіміко-мінералогічним складом, кількістю та енергією структуроутворюючих зв'язків Si–O–Si і Si–O–Al, вмістом гідроксильних груп, адсорбованої води, органічної складової.

Висновки з даного дослідження і перспективи подальших розвідок у даному напрямі

Проведені фізико-хімічні дослідження в частині оцінки відповідності вулканічних порід (перліт, цеоліт, андезит) в якості інгредієнтів для отримання полімерних композитів дозволили отримати кількісні дані в частині визначення хімічного і мінералогічного їх складу, гідрофільно-ліофільного балансу та енергетичного стану їх поверхні, ступеня її розвитку.

Надано інтерпретацію отриманих результатів стосовно потенціальної взаємодії досліджуваних матеріалів з полімерними зв'язуючими із врахуванням перерахованих вище особливостей їх складу, структури та даних кількісної ІЧ-спектроскопії в частині структуроутворюючих зв'язків Si–O–Si, Si–O–Al, гідроксильних груп і адсорбованої води.

Відмічені особливості відзначають можливість вибору вулканічних порід як наповнювачів полімерних композитів з необхідним ліофільно-ліофобним балансом та енергетичним станом їх поверхні та забезпеченням необмеженого рівня взаємодії з полімерними зв'язуючими як фактору формування структури та властивостей композитів.

Література

1. Hong T. Hahn, Stephen W. Tsai. Introduction to Composite Materials. 1st Edition. Technomic Publishing Co, Inc., 1980. 466i p.
2. Peters S.T. Handbook of Composites. Edition, 2nd. Boston: Chapman&Hall, 1998. 1120i p.
3. Kuen Y. Lin. Composite Materials: Materials, Manufacturing, Analysis, Design and Repair 2nd Edition. CreateSpace Independent Publishing Platform, 2015. 232 p.
4. M.D. Kiran, H.K. Govindaraju, T. Jayaraju, Nithin Kumar. Review-Effect of Fillers on Mechanical Properties of Polymer Matrix Composites. Materialstoday: proceedings, 2018. Vol. 5. Is. 10. Part 3. pp. 22421-22424.
5. Harjit Singh, Tejeet Singh. Effect of fillers of various sizes on mechanical characterization of natural fiber polymer hybrid composites: A review. Materialstoday: proceedings, 2019. Part 7. pp. 5345-5350.
6. Praveenkumara Jagadeesh, Yashas Gowda, Thyavihalli Girijappa, Madhu Puttegowda, Sanjay Mavinkere Rangappa, Suchart Siengchin. Effect of natural filler materials on fiber reinforced hybrid polymer composites: An Overview. Journal of Natural Fibers, 2020. <https://doi.org/10.1080/i15440478.2020.1854145>.
7. Кац Г.С., Милевский Д.В. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Справочное пособие ; пер. с англ. М. : Химия, 1981. 736 с.
8. Панова Л.Г. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Учебное пособие. Саратов, СГТУ, 2010. 68 с.
9. Гоц В.І. Бетони і будівельні розчини. К. : ТОВ „Ексоб”, 2003. 472 с.
10. Дворкин Л.И. Бетонovedение. Том 1. Цементный бетон. Инфра- Инженерия, 2021. 692 с.
11. Основы производства Базальтовых волокон и изделий Д. Д. Джигирис, М. Ф. Махова. М. : Теплоэнергетик, 2002. 416 с.
12. Джигирис Д. Д., Махова М.Ф. Основы производства базальтовых волокон и изделий: Монография. М. : Теплоэнергетик, 2002. 411 с.

References

1. Hong T. Hahn, Stephen W. Tsai. Introduction to Composite Materials. 1st Edition. Technomic Publishing Co, Inc., 1980. 466i p.
2. Peters S.T. Handbook of Composites. Edition, 2nd. Boston: Chapman&Hall, 1998. 1120i p.
3. Kuen Y. Lin. Composite Materials: Materials, Manufacturing, Analysis, Design and Repair 2nd Edition. CreateSpace Independent Publishing Platform, 2015. 232 p.
4. M.D. Kiran, H.K. Govindaraju, T. Jayaraju, Nithin Kumar. Review-Effect of Fillers on Mechanical Properties of Polymer Matrix Composites. Materialstoday: proceedings, 2018. Vol. 5. Is. 10. Part 3. pp. 22421-22424.
5. Harjit Singh, Tejeet Singh. Effect of fillers of various sizes on mechanical characterization of natural fiber polymer hybrid composites: A review. Materialstoday: proceedings, 2019. Part 7. pp. 5345-5350.
6. Praveenkumara Jagadeesh, Yashas Gowda, Thyavihalli Girijappa, Madhu Puttegowda, Sanjay Mavinkere Rangappa, Suchart Siengchin. Effect of natural filler materials on fiber reinforced hybrid polymer composites: An Overview. Journal of Natural Fibers, 2020. <https://doi.org/10.1080/i15440478.2020.1854145>.
7. Kats H.S., Mylevskiy D.V. Napolnyately dlia polymernykh kompozytsyonnykh materyalov. Spravochnoe posobyie ; per. s anhl. M. : Khymia, 1981. 736 s.
8. Panova L.H. Napolnyately dlia polymernykh kompozytsyonnykh materyalov. Uchebnoe posobyie. Saratov, SHTU, 2010. 68 s.
9. Hots V.I. Beton y budivelni rozchyny. K. : TOV „Eksob”, 2003. 472 s.
10. Dvorkyn L.I. Betonovedenye. Tom 1. Tsementnyi beton. Ynfra- Ynzheneryia, 2021. 692 s.
11. Osnovy proyzvodstva Bazaltovykh volokon yi yzdelyi D. D. Dzhyhyrys, M. F. Makhova. M. : Teploenerhetyk, 2002. 416 s.
12. Dzhyhyrys D. D., Makhova M.F. Osnovy proyzvodstva bazaltovykhi volokon y yzdelyi: Monohrafyia. M. : Teploenerhetyk, 2002. 411 s.

Рецензія/Peer review : 26.01.2022 р.

Надрукована/Printed : 27.02.2022 р.