

Мельник Л.І.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ З АНДЕЗИТОМ

У статті представлено результати комплексного дослідження фізико-хімічних та механічних властивостей нових композитних матеріалів, створених на основі водних дисперсій сополімерів та природних наповнювачів, зокрема андезиту з Хустського кар'єру Закарпатської області. Метою роботи було визначення впливу типу полімерного зв'язуючого та концентрації наповнювача на характеристики композитів, зокрема їх механічні, структурні та адсорбційні властивості.

В рамках дослідження було використано два види полімерних зв'язуючих: акрилову дисперсію Policril 590 та бутадієн-стирольний сополімер Latex 2012. Композити виготовлялися з різними концентраціями відсівів андезиту (65–90 мас.%), що дозволило проаналізувати їх вплив на механічні властивості. Результати показали, що композити на основі Latex 2012 мають вищий модуль Юнга, який досягає 56,6 МПа при максимальному вмісті наповнювача, у порівнянні з композитами на основі Policril 590, де максимальний модуль Юнга становить лише 14,1 МПа.

Дослідження також підтвердило, що зростання вмісту відсівів андезиту призводить до збільшення пористості матеріалів. У ході аналізу ізотерм сорбції азоту (N_2) було виявлено, що досліджувані зразки демонструють тип II, що вказує на наявність капілярної конденсації та мікропор у структурі. Параметри, що характеризують пористість, свідчать про значні зміни в структурі композитів внаслідок використання різних зв'язуючих.

Оптична мікроскопія, проведена для вивчення порової структури, підтверджує існування залежностей між механічними властивостями та структурними характеристиками. Спостереження пластичних та пружних деформацій виявило кореляцію між цими показниками та граничним навантаженням, що підкреслює важливість вибору зв'язуючого у формуванні властивостей композитних матеріалів.

Встановлено, що вибір полімерного зв'язуючого та концентрація наповнювача є ключовими факторами, які впливають на механічні властивості композитів. Отримані результати можуть бути корисними для подальших розробок у сфері матеріалознавства, зокрема для створення нових композитних матеріалів з покращеними механічними та адсорбційними характеристиками, що можуть знайти застосування в будівництві, промисловості та екології. У зв'язку з цим, перспективи подальших досліджень включають вивчення інших видів наповнювачів та модифікацій полімерних зв'язуючих, що дозволить оптимізувати властивості композитних матеріалів для специфічних потреб.

Ключові слова: композит, наповнювач, андезит, латекс, склад, структура, пористість.

Постановка проблеми. Унікальність полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) полягає в поєднанні полімерної матриці і наповнювачів, що дозволяє їм використовувати переваги обох складових. Завдяки цьому, ПКМ демонструють високі експлуатаційні характеристики, що робить їх важливими для широкого спектра галузей: від авіації та машинобудування до будівництва, електроніки і виробництва спортивного обладнання.

Однією з ключових сфер досліджень є вибір компонентів композитів для вирішення конкретних завдань. Особливий інтерес в цьому аспекті викликає застосування вулканічних порід як наповнювачів для ПКМ, і зокрема, андезит. Цей матеріал відомий своєю високою міцністю, термічною стійкістю та хімічною інертністю, що робить його

перспективним для використання в полімерних композитах.

Однак комбінація андезиту з полімерними матрицями, в тому числі латексними, потребує подальшого вивчення.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відомо, що введення андезиту в полімер покращує функціональні властивості полімерних композитів. У роботі [1] було досліджено вплив андезиту як наповнювача на властивості ПКМ на основі епоксидної смоли. Експериментальні результати показують, що додавання андезиту підвищує міцність на розрив, зносостійкість і термічну стабільність композитів, за умови, що наповнювач рівномірно диспергований у матриці. Проте, високі концентрації андезиту можуть нега-

тивно впливати на міцність композиту, що вимагає оптимізації його вмісту для забезпечення еластичності матриці.

Подальші дослідження [2], спрямовані на модифікацію наповнювачів, підтвердили, що використання тетраетоксисилану для обробки андезиту покращує технічні характеристики полімерних композитів при використанні епоксидної матриці. Зокрема, модифіковані наповнювачі підвищують межу міцності, температуру розм'якшення і знижують водопоглинання. Особливо цікавими виявилися композити з бінарним наповнювачем, що поєднує діатоміт і андезит, які демонструють синергетичний ефект при певних співвідношеннях компонентів.

Також ідею модифікації поверхні наповнювачів було розвинуто в роботі [3]. Де досліджено обробку поверхні різних мінеральних наповнювачів, таких як бентоніт, кварцовий пісок і рідке скло тетраетоксисиланом, це створює буферні зони між наповнювачем і полімером, що покращувало механічні та термічні властивості композитів.

Постановка завдання. Андезит належить до вулканічних порід і характеризується порфіровою структурою. Його мінеральний склад переважно складається з кварцу, піроксену, плагіоклазу, а також незначної кількості роговообманкових мінералів. Незалежно від способу розробки родовищ, при видобутку андезиту утворюються дрібні та тонкі фракції, які вважаються відсівами. Ці відсіви не придатні для основних виробничих потреб і зазвичай накопичуються у відвалах, що призводить до захаращення земельних площ, зокрема сільськогосподарського призначення. Через це проблема ефективної утилізації андезитових відсівів має важливе практичне значення.

Метою статті є дослідження впливу типу полімерного зв'язуючого та концентрації природного наповнювача (відсівів андезиту) на фізико-хімічні та механічні властивості композитних матеріалів, створених на основі водних дисперсій сополімерів, з метою оптимізації їх характеристик та можливості утилізації даних відходів.

Викладення основного матеріалу. У цій роботі вивчали полімерні композиційні матеріали на основі водних дисперсій сополімерів з відсівами андезиту Хустського кар'єру (Закарпатська область) як наповнювача. Відсіви андезиту відзначаються високим вмістом SiO_2 при кількісному співвідношенні $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3.5$, і підвищеною концентрацією оксидів заліза, лужноземельних і лужних металів ($\text{RO}+\text{R}_2\text{O} = 11,47$ мас.%). Хіміч-

ний і мінералогічний склад детально охарактеризовано у наших попередніх дослідженнях [4].

Як полімерну матрицю використовували водні дисперсії бутадієн-стирольного сополімеру Latex 2012 та полімеру Policril 590, властивості яких описано у наших роботах [5], а технологія виготовлення дослідних зразків у роботі [6].

Для вивчення отриманих зразків застосовувався комплекс фізико-хімічних методів аналізу. Огляд поверхні зразків здійснювався за допомогою оптичного мікроскопа з цифровою камерою моделі H5D (Delta Optical, Китай) та програмного забезпечення «ScoreTek View» 1.0.0.1 (ScoreTek Optics Electronics, Китай). Характеристики пористої структури зразків визначали за методом адсорбції-десорбції азоту (N_2) при температурі -196°C , використовуючи прилад Quantachrome NOVA-2200e (США). Специфічну площу поверхні ($S_{\text{вБЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) розраховували багатоточковим методом БЕТ [7], а загальний об'єм пор ($V_{\text{вР}}$, $\text{см}^3/\text{г}$) визначали за максимальним об'ємом адсорбованого азоту при відносному тиску $P/P_0 \approx 0,99$. Об'єм мікропор (V_{μ} , $\text{см}^3/\text{г}$) розраховували методом t-plot і визначали відсоткове співвідношення мікропор за формулою:

$$V_{\mu}, \% = \left(\frac{V_{\mu}}{V_{\Sigma}} \right) \times 100$$

Для оцінки абразивної стійкості зразків використовували методику згідно з ДСТУ Б.В.2.7-212:2009 за допомогою круга стирання типу Беме. Механічні властивості визначали на основі діаграм «деформація-навантаження» при одновісному стисненні з використанням установки ІМАШ-20-78 у поєднанні з аналого-цифровим перетворювачем (АЦП) та ПК, при кімнатній температурі у вакуумі 10^{-5} Торр [8].

Досліджено композиції з високим вмістом наповнювача, який змінювався в межах 65–90 мас.% (табл. 1). Характеристики пористої структури та механічні властивості композитів значно варіювалися залежно від типу полімерного зв'язуючого, що дозволило визначити оптимальні умови для отримання матеріалів з бажаними характеристиками.

Аналіз результатів досліджень демонструє, що властивості розроблених ПКМ значно залежать від концентрації наповнювача і типу полімерного зв'язуючого.

Композити на основі акрилової дисперсії Policril 590 мають відносно низьке водопоглинання, яке коливається від 2,20 до 2,73 % при збільшенні концентрації наповнювача з 65 до 90 мас.%. Композити на основі Latex 2012 демонструють більші значення водопоглинання, які

Склад і властивості композиційного матеріалу

Склад композиту	Концентрація наповнювача, С, мас. %	Показники				
		Водопоглинання через 24 год, %	Відкрита пористість, %	Загальна пористість, %	Середня густина, г/см ³	Стираність, г/см ²
Policril 590 + Андезит	65	2,20	3,14	9,89	1,43	0,020
	75	2,32	3,97	29,78	1,71	0,019
	85	2,66	5,04	40,11	1,89	0,013
	90	2,73	5,31	43,51	1,95	0,012
Latex 2012 + Андезит	65	4,42	6,83	18,56	1,55	0,094
	75	5,42	9,94	35,78	1,74	0,057
	85	6,15	10,71	36,45	1,83	0,031
	90	6,40	12,34	42,23	1,93	0,021

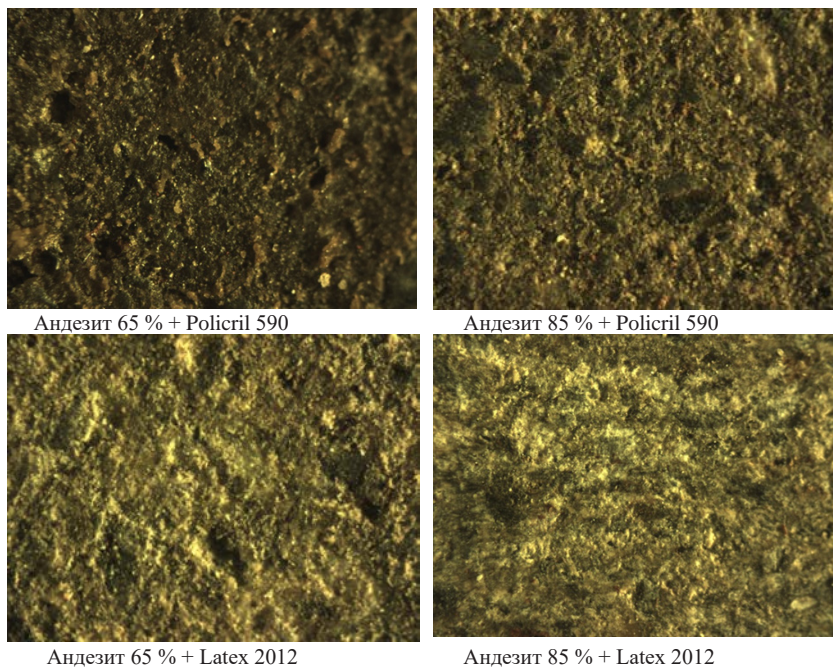


Рис. 1. Оптичний аналіз порової структури композитів

зростають від 4,42 до 6,40 % при аналогічному підвищенні вмісту андезиту. Це свідчить про те, що Latex 2012 відносно менше впливає на властивості поверхні, гідрофільність та щільність структури порівняно з Policril 590.

Аналіз показників пористості показав лінійне зростання як відкритої, так і загальної пористості при підвищенні концентрації андезиту для обох типів композитів. Для композитів з Policril 590 відкрита пористість варіюється від 3,14 до 5,31 %, тоді як для композитів з Latex 2012 ці показники вищі і змінюються від 6,83 до 12,34 %. Загальна пористість демонструє схожу динаміку, зростаючи від 9,89 до 43,51% для Policril 590 та від 18,56 до 42,23 % для Latex 2012.

Стираність обох типів композитів зменшується зі зростанням концентрації наповнювача. Композити з Policril 590 мають нижчу стира-

ність (0,020–0,012 г/см²) в порівнянні з ПКМ на основі Latex 2012 (0,094–0,021 г/см²). Це свідчить про те, що композити на основі Policril 590 мають кращу зносостійкість. Середня густина композитів також зростає з підвищенням концентрації наповнювача, але для Policril 590 цей показник є дещо вищим (1,43–1,95 г/см³) порівняно з Latex 2012 (1,55–1,93 г/см³).

Оптична мікроскопія показала, що в'язкість полімерної матриці значно впливає на пористу структуру композиту. Policril 590, маючи вищу в'язкість, сприяє формуванню щільнішої порової структури порівняно з Latex 2012. Це підтверджується візуальним аналізом порової структури зразків (рис. 1), де при однаковій концентрації наповнювача зменшується пористість у компози-тах на основі Policril 590.

У рамках дослідження було проведено аналіз енергетичного стану поверхні частинок наповню-

вача, що відіграє ключову роль у їхній взаємодії з полімерними зв'язувальними. Встановлено, що ізотерми сорбції азоту (рис. 2) для досліджуваних зразків відповідають ізотермам типу II (b) за класифікацією де Бура [8].

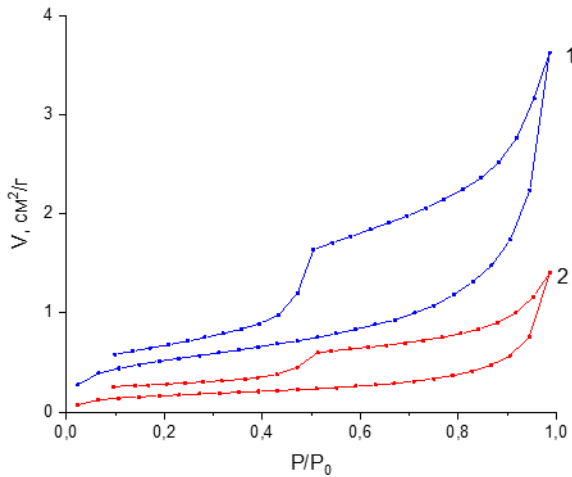


Рис. 2. Ізотерми сорбції азоту (N₂) для систем на основі андезиту з використанням зв'язуючого: 1 – Latex 2012, 2 – Policril 590

Це свідчить про типову сорбційну поведінку матеріалів із пористою структурою, яка включає капілярну конденсацію, що створює петлю гістерезису. Наявність гістерезису свідчить про мікропористу структуру композитів, що підтверджується характером порової структури (табл. 2).

Таблиця 2

Характеристика порової структури

Зразки	Питома поверхня BET, м²/г	Загальний об'єм пор при P/P₀= до 1, см³/г	Середній розмір пор, нм
Андезит	11,91	7,00*10 ⁻³	2,34
Андезит + Policril 590	0,77	2,18*10 ⁻³	5,69
Андезит + Latex 2012	1,97	5,24*10 ⁻³	5,83

Відсівів андезиту мають розвинену питому поверхню (11,91 м²/г), що сприяє активній взаємодії із полімерними матрицями.

При поєднанні відсівів андезиту з акриловою дисперсією Policril 590, питома поверхня значно зменшується до 0,77 м²/г, тобто в 15,7 рази порівняно з вихідним андезитом. Це вказує на високу ефективність впливу акрилової дисперсії на властивості поверхні частинок андезиту та зміцнення зв'язку на межі поділу рідкої та твердої фаз з відповідним підвищенням показників фізико-механічних характеристик. При цьому також дося-

гається менший об'єм пор (2,18 × 10⁻³ см³/г) при більшому середньому розмірі (5,69 нм).

Використання бутадієн-стирольної дисперсії Latex 2012, хоча також знижує питому поверхню до 1,97 м²/г, тобто 6,1 рази, та зберігає більш розвинену пористу структуру порівняно з Policril 590. Цей композит має більший об'єм пор (5,24 × 10⁻³ см³/г) і дещо більший середній розмір пор (5,83 нм).

Результати аналізу структурних характеристик досліджуваних композитів демонструють значні зміни в їх механічних властивостях, що підтверджується вимірюваннями модуля Юнга, який є ключовим показником пружності матеріалів (рис. 3). Виявлено, що тип полімерної матриці суттєво впливає на характеристики полімерних композитів. Зокрема, зі збільшенням вмісту андезиту в композиціях спостерігається підвищення модуля пружності.

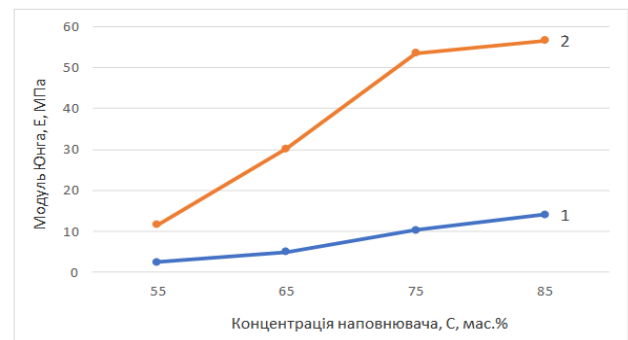


Рис. 3. Залежність Модуля Юнга від концентрації наповнювача для систем: Policril 590 + андезит (1), Latex 2012 + андезит (2)

У випадку композитів, виготовлених на основі бутадієн-стирольного зв'язуючого Latex 2012, модуль Юнга зростає з 11,6 МПа при 65 мас.% андезиту до 56,6 МПа при 90 мас.% наповнювача. Ця тенденція зберігається і для композитів на основі акрилової дисперсії Policril 590, хоча значення модуля пружності є значно нижчими, досягаючи лише 14,1 МПа при максимальному наповненні 90 мас.% андезиту.

Аналіз усіх досліджених композицій підтверджує, що ключовими факторами, які впливають на їх механічні властивості, є тип зв'язуючої речовини та рівень концентрації наповнювача. На рис. 4 показані графіки співвідношення пластичних і пружних деформацій ($\epsilon_{pl}/\epsilon_{el}$) в залежності від концентрації наповнювача та типу полімерного зв'язуючого.

З графіків видно, що зі збільшенням вмісту наповнювача значення $\epsilon_{pl}/\epsilon_{el}$ поступово зростає, що корелює з підвищенням граничного наванта-

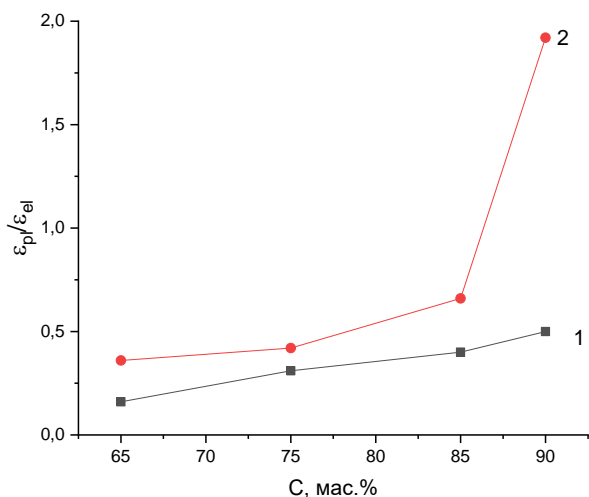


Рис. 4. Співвідношення між пластичною та пружною деформаціями в залежності від концентрації андезиту для систем: Policril 590 + андезит (1), Latex 2012 + андезит (2)

ження (P_{\max}). Це збільшення є більш вираженим у системах, виготовлених з використанням Latex 2012. Концентраційна залежність ефективного модуля Юнга (E) для цих систем повністю співвідноситься з даними для $\epsilon_{pl}/\epsilon_{el}$, оскільки $E \sim 1/\epsilon_{el}$. Максимальний ефективний модуль Юнга спостерігається у композиті Latex 2012 з 90 мас.% андезиту, що свідчить про високу ефективність використання даного зв'язуючого в формуванні механічних властивостей композитів.

Список літератури:

1. Soydal Ulku, Kocaman Suheyla, Marti Mustafa Esen, Ahmetli Gulnare. Study on the reuse of marble and andesite wastes in epoxy-based composites. *Polymer Composites*. 2018. Vol. 39. №9. P. 3081-3091. <https://doi.org/10.1002/pc.24313>.
2. Jimsher Aneli, Omari Mukbaniani, Eliza Markarashvili, Gennady Zaikov, Elen Klodzinska. Polymer composites on the basis of epoxy resin with mineral fillers modified by tetraetoxysilane. *Chemistry & chemical technology*. 2013. Vol. 7. №2, P. 141-145.
3. Lana Shamanauri, Jimsher Aneli, Victor Zviadauri. New Polymer Composites on the Basis of Residual Polyethyleneterephthalate. *Bulletin of the georgian national academy of sciences*. 2021. Vol. 15. №4, P. 57-62.
4. Мельник Л.І., Черняк Л.П., Пахомова В.М., Шнирук О.М. Керамічний композит на основі вулканічних порід. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2023. Т. 34(73). № 2. С. 52-57. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2023.2.2/10>.
5. Melnyk L.I., Cherniak L.P., Yevpak, V.V. composites based on fly ash with different polymer matrixes. *Scientific notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. Series: Technical Sciences*. 2024. Vol. 2. №1. P. 106-112. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.1.2/18>.
6. Melnyk L. Formation of composite with variation of dispersity of filler and type of binder. *Technical sciences and technologies*. 2024. Vol. 1. №35. P. 198-203. [https://doi.org/10.25140/2411-5363-2024-1\(35\)-198-203](https://doi.org/10.25140/2411-5363-2024-1(35)-198-203).
7. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*. 1938. Vol. 60. № 2. P. 309. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
8. Vovchenko L.L., Matzui L.Y., Zhuravkov A.V., Samchuk A.P. Electrical resistivity of compacted TEG and TEG-Fe under compression. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2006. Vol. 67. № 5-6. P. 1168-1172. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.042>.

Висновки.

1. Визначено ефективність та особливості використання відсівів андезиту як наповнювача при підвищених концентраціях 65–90 мас.% зі використанням сополімеру Latex 2012i та полімеру Policril 590i як основних компонентів матриці.

2. Результати аналізу механічних характеристик композитних матеріалів свідчать про суттєвий вплив типу полімерного зв'язуючого на їхні фізико-механічні властивості. Використання Latex 2012 як зв'язуючого забезпечує вищий модуль Юнга в порівнянні з акриловою дисперсією Policril 590.

3. Зростання вмісту відсівів андезиту в композитах призводить до підвищення модуля пружності, що демонструє пряму залежність між концентрацією наповнювача та механічними властивостями матеріалів. При концентрації 90 мас.% відсівів андезиту спостерігається максимальне зростання модуля Юнга, що досягає 56,6 МПа для композитів на основі бутадієн-стирольного латексу Latex 2012.

4. Аналіз структури показав наявність капілярної конденсації та мікропор у композитах, що впливають на їх водопоглинання та пористість. Зокрема, пористість зразків композитів на основі Latex 2012 є вищою, ніж у системах з Policril 590.

5. Отримані результати вказують на доцільність подальшого вивчення впливу різновидів наповнювачів та модифікацій їх поверхні на характеристики композитних матеріалів, з метою оптимізації відповідно до умов практичного використання.

Melnyk L.I. FEATURES OF MECHANICAL CHARACTERISTICS OF POLYMER COMPOSITES WITH ANDESITE

The article presents the results of a complex study of the physicochemical and mechanical properties of new composite materials created on the basis of aqueous dispersions of copolymers and natural fillers, in particular andesite from the Khust quarry in the Transcarpathian region. The aim of the work was to determine the influence of the type of polymer binder and the concentration of the filler on the characteristics of composites, in particular, their mechanical, structural and adsorption properties.

As part of the study, two types of polymer binders were used: acrylic dispersion Policril 590 and butadiene-styrene copolymer Latex 2012. Composites were made with different concentrations of andesite screenings (65–90 wt.%), which made it possible to analyze their influence on mechanical properties. The results showed that the composites based on Latex 2012 have a higher Young's modulus, reaching 56.6 MPa at the maximum filler content, compared to the composites based on Policril 590, where the maximum Young's modulus is only 14.1 MPa.

The study also confirmed that an increase in the content of andesite screenings leads to an increase in the porosity of materials. During the analysis of nitrogen (N₂) sorption isotherms, it was found that the studied samples show type II, which indicates the presence of capillary condensation and micropores in the structure. The parameters characterizing the porosity indicate significant changes in the structure of the composites due to the use of different binders. Optical microscopy, conducted to study the pore structure, confirms the existence of dependencies between mechanical properties and structural characteristics. The observation of plastic and elastic deformations revealed a correlation between these parameters and the ultimate load, which emphasizes the importance of the choice of binder in shaping the properties of composite materials.

It was established that the choice of polymer binder and the concentration of the filler are key factors that affect the mechanical properties of composites. The obtained results can be useful for further developments in the field of materials science, in particular for the creation of new composite materials with improved mechanical and adsorption characteristics that can be used in construction, industry and ecology. In this regard, the prospects for further research include the study of other types of fillers and modifications of polymer binders, which will allow optimizing the properties of composite materials for specific needs.

Key words: composite, filler, andesite, and latex, composition, structure, porosity.