



УДК 676.224

**USE OF CLAY MINERAL Palygorskite IN COMPOSITE MATERIALS  
BASED ON Nanobasalt Fibre****ВИКОРИСТАННЯ ГЛИНИСТОГО МІНЕРАЛУ ПАЛІГОРСКИТУ У  
КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛАХ НА ОСНОВІ НАНОБАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА****Шевченко В.М. / Shevchenko V.M.***s.ch.s., as.prof. / к.х.н., доц.*

ORCID: 0000-0002-5366-1457

**Підгорний А.В. / Pidgornyy A.V.***s.ch.s., as.prof. / к.х.н., доц.*

ORCID: 0000-0002-0062-7570

**Гуц Н.А. / Guts N.A.***ст.викладач*

ORCID: 0000-0002-4041-1053

*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», Київ, пр-т Перемоги, 37**National Technical University of Ukraine "KPI Igor Sikorskij", Kyiv, Peremogy av., 37*

**Анотація.** У даному дослідженні вивчена можливість одержання тонкого папероподібного біоцидного матеріалу, на основі композиції перезаряджених нанодисперсного базальтового і целюлозного волокон та -адсорбента глинистого мінералу палигорскіту Черкаського родовища. Проведені дослідження композиційних матеріалів на біостійкість по відношенню до деяких видів грибів та мікроорганізмів.

**Ключові слова:** біоцидні матеріали, глинисті мінерали, нанобазальтове волокно, целюлозне волокно.

**Вступ**

Протягом багатьох років залишається актуальною проблема зберігання паперових носіїв інформації, продукції виробництв харчової, медичної фармацевтичної промисловості. Традиційні паперові матеріали (документальні, пакувальні), створені на основі натуральних рослинних волокон мають обмежений термін існування оскільки зазнають руйнування під дією плісневих грибів різних типів та мікроорганізмів, що мають специфічний фермент целюлазу [1].

Подовжити термін використання матеріалів можна завдяки надання їм фунгіцидних, бактерицидних та інсектицидних властивостей. Створення біостійких матеріалів є можливим різноманітними способами, наприклад: - введенням речовин з біоцидними властивостями у паперову масу із застосуванням клеїльних пресів чи ламінування; - обробкою композиційних матеріалів фунгіцидами, які руйнують ферментативну систему грибів; - використанням при створенні композитів хімічно модифікованих полісахаридних волокон (ацетил- або метилцелюлозних тощо); - використанням у композиціях як целюлозні волокна, так і волокна неорганічної природи, наприклад, базальтові.

Про те, що неорганічні волокна, а саме нанобазальтове може



застосовуватися як пакувальний матеріал для зберігання продукції хімічного, авіаційного, електротехнічного, косметичного виробництв повідомлялось раніше [1,2]. Ці волокна одержують витягуванням за високої температури не механічно за допомогою обертаючого барабану, а струменем повітря, силами тертя між потоком повітря та волокон, що рухаються з різними швидкостями. Одночасно з витягуванням волокон відбувається їх розділення. Формується матеріал, міцність якого на розрив складає 80% від вихідного. При цьому інші природні волокна одержані за цією ж технологією зберігають тільки до 50% первинної міцності.

Використання неорганічних базальтових волокон серед інших мають значні переваги, що полягають у поєднанні збереження корисних експлуатаційних характеристик композиційними матеріалами (термостійкість, низька теплопровідність, хімічна стійкість) та водночас набутті нових якостей, а саме, резистентність дії мікроорганізмів та плісневих грибів. Також композиційні матеріали створені з використанням базальтових структур не потребують значних витрат.

Одержання картоноподібних матеріалів на основі базальтових волокон типу плит, луску, волока тощо не викликає складностей. Такі матеріали не містять у композиційному складі зв'язуючих речовин. Вони мають рівномірно переплетені волокна та чисто механічне зчеплення між ними, і тому характеризуються дуже низькою міцністю, відсутністю папероутворюючих властивостей (не фібрилюється, не має гідрогенних зв'язків тощо). Тому для одержання міцного, гнучкого папероподібного тонкого матеріалу необхідне застосування зв'язуючого. Тому в залежності від напрямку застосування та вимог до готової продукції можуть бути використані зв'язуючі речовини різного роду. Найбільш розповсюджене та зручне зв'язуюче – це целюлоза.

Попередні дослідження довели, що для одержання міцного тонкого гнучкого і навіть термостійкого матеріалу, що пригнічує ріст та розвиток мікроорганізмів, можна застосовувати глинисті мінерали [2,5].

#### **Експериментальна частина та методи дослідження. Результати**

У даному дослідженні вивчена можливість одержання тонкого папероподібного біоцидного матеріалу, на основі композиції нанодисперсних базальтових волокон діаметром 1,4мкм з целюлозними волокнами – сульфітне волокно марки АІІ (зв'язуюче) та наповнювача-адсорбента глинистого мінералу палигорскіта Черкаського родовища, який характеризується слоїсто-стрічковою кристалічною будовою.

Основна маса глини складається з тонкої фракції (99% - частинки менші за 0,01мм). У обмінному комплексі переважно є іони магнію та кальцію, кількість мономолекулярної зв'язаної води складає 24,3%, сумарна ємкість обміну 29,4 м<sup>2</sup>/100г зразка. Все це створює сприятливі умови для коагуляційного структуроутворення та одержання високостійких дисперсій.

Перед тим як застосовувати глинистий мінерал палигорскіт [4,5] його очищували, спочатку звільнивши від вкраплень оксидів феруму, мангану тощо та відмучували, готуючи 5% водну суспензію глини, ретельно перемішуючи її до зникнення шматків, та декантацією збирали найбільш високодисперсну



фракцію. Для більш ретельної очистки зразки багаторазово відмучувались та центрифугувались. Чистоту (мономінеральність) одержаних зразків перевіряли рентгенографічно та ІК-спектроскопічно.

Відомо, що суттєвий вплив на колоїдно-хімічні властивості глинистих мінералів та процеси структуроутворення їх водних дисперсій мають обмінні іони. Поверхневі властивості глинистих мінералів, що утворюють водні суспензії різної стабільності, в значній мірі залежать від іонообмінної здатності мінералів. Водночас, процеси структуроутворення контактуючих волокон суттєво залежать від колоїдно-хімічних властивостей введеного у композицію глинистого матеріалу.

Змінюючи молекулярну природу поверхні глинистих частинок можна керувати процесами тиксотропного структуроутворення у водних суспензіях глин. Доведено [8], що в системах натрієва (кальцієва) глина – вода дифузні шарові частинки глини дуже розвинуті, пептизація частинок та їх стабілізація майже повна, структуроутворення значно збільшується. Тому в роботі глинистий мінерал активізували розчинами натрій та кальцію хлоридів (табл.2). Сприятливим для створення міцного пластичного папероподібного матеріалу може бути введення у зв'язуючий глинистий мінерал електроліту ( $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ ), у кількості , що відповідає масовій частці 25% . При цьому одержується стабільна суспензія мінералу (величина добового відстою не перевищує 2%) із слоїсто-стрічковою структурою, в якій розміщення основної кількості адсорбованих обмінних іонів здійснюється у внутрішньокристалевих цеолітоподібних каналах [4].

За технологією одержання зразків нового матеріалу передбачається постійний контакт волокон з водою та водно сольовими системами. Тому слід взяти до уваги природу фізико-хімічних явищ, які мають місце на межі розподілу фаз тверде тіло-рідина, що спричинюють утворення подвійного електричного шару (ПЕШ) за умови контакту поверхонь волокон під час утворення композиційних матеріалів.

Встановлено, що поверхня твердої фази (базальтове або целюлозне волокно) за рахунок іонно-обмінного комплексу та гідроксогруп набуває від'ємного заряду, а зовнішня обкладинка ПЕШ складається із катіонів. Внаслідок однакового за знаком але різного за величиною від'ємного потенціалу є неможливий або дуже слабкий зв'язок контактуючих поверхонь твердої фази. В роботі застосовувався метод перезарядки поверхні однієї з фаз розчином алюмінію(III) сульфату. Встановлено, що перезарядка поверхні целюлозних матеріалів відбувається за  $\text{pH}=3,7 - 4,1$ , а перезарядка поверхні базальтових волокон – при  $\text{pH}= 4,9-5,1$ . Створені зразки обробляли розчином солі алюмінію сульфату, при цьому швидше здійснюється перезарядка поверхні базальтових волокон і забезпечується сприятлива умова для взаємної коагуляції між протилежно зарядженими волокнами [3]. Дослідження електрокінетичного потенціалу базальтових волокон у момент перезарядки поверхні проводили з використанням методу електроосмосу за методикою та на установці, що описані [7].

Зразки нових композиційних матеріалів, створених на основі



перезаряджених базальтових та целюлозних волокон та палигорскіту, а також вихідні матеріали, що містили мінеральні та рослинні волокна без глинистого модифікатору були протестовані на міцність. Результати лабораторних випробувань наведені у табл. 1,2.

**Таблиця 1. Міцність матеріалів, до складу яких входить вихідне та перезаряджене базальтове та целюлозне волокно**

Властивості	Вихідне базальтове волокно		Перезаряджене базальтове волокно	
	Вміст целюлозного волокна		Вміст целюлозного волокна	
	20%	30%	20%	30%
Злам, ч.п.п.	130	324	142	338
Розривна довжина, м	168	868	172	874

*Авторська розробка*

**Таблиця 2. Міцність матеріалів, до складу яких входить вихідне та перезаряджене базальтове та целюлозне волокно та палигорскіт (15% до маси волокон), природній та оброблений 10% хлоридом натрію та сумішшю хлоридів (10% NaCl +1% CaCl<sub>2</sub>)**

	Вміст палигорскіта					
	Природнього		Обробленого			
	Вміст целюлози		10% NaCl		10% NaCl+1%CaCl <sub>2</sub>	
	20%	30%	20%	30%	20%	30%
Злам, ч.п.п.	148	352	154	356	168	410
Розривна довжина, ч.п.п.	278	902	294	922	334	924

*Авторська розробка*

Також були проведені дослідження композиційних матеріалів на біостійкість по відношенню до деяких видів грибів та мікроорганізмів.

З метою стандартизації перевірки матеріалів на біостійкість Міжнародна електротехнічна комісія запропонувала певний набір грибів, по відношенню до яких визначається біостійкість матеріалів; серед них є три основні «руйнівники целюлози»: *Stachybotrys atra*; *Chaetomium globosum*; *Paecilomyces varioti*. Загалом, як правило, використовують 10-12 видів грибів – руйнівників для більш об'єктивної картини. Необхідною умовою методики перевірки біостійкості матеріалів є те, що всі методи повинні у максимально короткий строк виявляти ступінь стабільності даного матеріалу та, у той же час, сприятливими для розвитку мікроорганізмів. Методика випробування описана в [6]. Для більшої об'єктивності грибовістійкість матеріалів перевірялась трьома методиками: у рідкому середовищі Ван-Ітерсона, на поверхні знезуженого агару (середовище Чапека) та у вологій камері з відносною вологістю повітря 98%. Висів досліджували щотижня на протязі 180 діб. Обростання грибами



оцінювалось по 10-бальній шкалі (10 балів – вища ступінь обростання). Як правило, досліди по біостійкості проводили на грибах, що були вилучені з ураженого матеріалу. Дані випробовування в таблиці 3.

**Таблиця 3. Ступінь наростання грибів та плісняви на матеріалах, що містять перезаряджене базальтове волокно, целюлозне волокно (30%), палигорскіту (15% до маси волокон), обробленого сумішшю 10% NaCl + 1% CaCl<sub>2</sub>**

Види плісневих грибів	Ступінь наростання грибів на матеріалах	
Stachybotrys atra	В рідині	3
	На поверхні твердої фази	3
	У вологій камері	2
Chaetomium globosum	В рідині	4
	На поверхні твердої фази	4
	У вологій камері	5
Paecilomyces varioti	В рідині	4
	На поверхні твердої фази	4
	У вологій камері	4
Суміш грибів	В рідині	4
	На поверхні твердої фази	4
	У вологій камері	5

*Авторська розробка*

### Висновки

1. Практично всі випробувані матеріали у якійсь мірі уражуються та руйнуються грибами.

2. Матеріали, що містять у композиційному складі більшу кількість целюлозних волокон уражуються грибами у більшій мірі та швидше: матеріали, що мають в композиційному складі 20% целюлозних волокон більш стійкі: пліснява з'являється на 13-15 день та до кінця випробування (180 діб) пліснява укриває матеріал на 10-15%.

3. Біостійкість матеріалів збільшується із збільшенням вмісту базальтового волокна у композиційному складі.

4. Дослідження поведінки зразків показало, що попередня перезарядка поверхні базальтового волокна забезпечує не тільки одержання більш міцного з кращими службовими характеристиками матеріалу, але й більш стійкого до ураження грибами (процеси появи плісняви уповільнюються).

5. Дані дослідження дають можливість запропонувати матеріал та композиційний склад, що досить ефективно пригнічує ріст грибів та мікроорганізмів, а також затримує процес появи плісняви, зменшує стійкість агломератних спор, підвищує резистивність. Найбільш ефективні антибактеріальні властивості виявлено у біоцидному матеріалі, що складається з перезарядженого базальтового та 20% целюлозного волокна, 15% глинистого мінералу палигорскіту, обробленого сумішшю солей (10% NaCl + 1% CaCl<sub>2</sub>).





## Література

1. Шевченко В.М., Підгорний А.В., Гуц Н.А. «Фунгіцидно-біоцидний матеріал на основі базальтових волокон». Научные труды «SWorld», т.28, 2011. - с. 62-64
2. Шевченко В.М., Гуц Н.А. «Використання глинистих добавок у композиційних матеріалах». Научные труды «SWorld», вып.1 (38), 2015. - с. 19-23
3. Алексеев О.Л., Шевченко В.М. «Біологічно активний матеріал на основі базальтових волокон» - Ж. « Наносистеми. Наноматеріали. Нанотехнології», т.5, №2, 2007. - с.419-426
4. Шевченко В.М., Підгорний А.В., Гуц Н.А. «Адсорбція монтморилонітових глин у композиціях з базальтовими волокнами». Научные труды «SWorld», вып. 46, т.6 , 2017. – с. 57-61
5. Шевченко В.М., Гуц Н.А., Підгорний А.В. «Бентонітові глини у композиціях з базальтовими волокнами», Научные труды «SWorld», вып. 1(42), т.10, 2016. – с. 80-83
6. Шевченко В.М., Гуц Н.А., Підгорний А.В. «Застосування дисперсних мінералів при одержанні біоцидних матеріалів на основі базальтового волокна», Научные труды «SWorld», вып. 3(40), т.12, 2015. – с. 52-55
7. Алексеев О.Л., Шевченко В.М. «Принцип перезарядки и повышения качества бумаги», Изв. высш. уч. зав., №3, 2007.- с.81-88
8. Круглицкий Н.Н., «Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов», изд-во «Наук. Думка», К., 1988.

**Abstract.** In this article, we have studied the possibility of obtaining thin paper-like microbial-resistant material, composed of recharged nanodispersible basalt and cellulose fibers with clay mineral palygorskite of the Cherkasy deposit like adsorbent. We developed a new composition, which has the necessary physical-mechanical and biocidal properties.

**Keywords:** microbial-resistant materials, clay minerals, nanobasaltic fibre, cellulose fibre, basalt fibre.

### References:

1. Shevchenko V.M., Pidgorniy A.V., Guts N.A.(2011) Fungitsydno-biotsydneyy material na osnovi bazaltovykh volokon [Fungicide-biocide material based on basalt fiber] in *Naučnye trudy SWorld* [Scientific works SWorld], ISSN №2224-0187(Print), vol.28, pp. 62-64
2. Shevchenko V.M.,Guts N.A.(2015) «Vykorystannya hlynystykh dobavok u kompozytsiynykh materialakh»[The use of clay additives in composite materials] in *Naučnye trudy SWorld* [Scientific works SWorld], ISSN №2224-0187(Print), issue №1, vol.38, pp. 19-23
3. Alekseev O.L., Shevchenko V.M. (2007) Biologichno aktivnij material na osnovi bazaltovuh volokon [Biology active material based on basalt fibres] in *Journal* [Nanosystems. Nanomaterials. Nanotechnologies], issue №2, vol.5, pp.419-426
4. Shevchenko V.M., Pidgornij A.V., Guts N.A.(2017) Adsorbtsiya montmorillonitovykh hlyn u kompozytsiyakh z bazaltovymy voloknamy [Adsorption of montmorillonitic clays in composites with basalt fibers] in *Naučnye trudy SWorld* [Scientific works SWorld], ISSN №2224-0187(Print), ISSN №2410-6720 (Online), issue № 46, vol.6, pp. 57-61  
DOI:10.21893/2410-6720.2017 – 46.1.084
5. Shevchenko V.M., Guts N.A., Pidgorniy A.V. (2016) Bentonitovi hliny u kompozytsiyakh z bazaltovymy voloknamy[Bentonite clay in composites with basalt fibers] in



Naučnye trudy SWorld [Scientific works SWorld], ISSN №2224-0187(Print), ISSN №2410-6720 (Online)

issue № 42, vol.10, pp. 80-83

6. Shevchenko V.M., Guts N.A., Pidgornuy A.V.(2015) Zastosuvannya dyspersnykh mineraliv pry oderzhanni biotsydneykh materialiv na osnovi bazaltovoho volokna[The use of dispersed minerals in the obtaining of biocidal materials based on basalt fiber], issue № 40, vol.12, pp. 52-55

7. Alekseev O.L., Shevchenko V.M. (2007) Printsip perezaryadki i povysheniya kachestva bumagi [The principle of recharging and improving the quality of paper] Izv. vyssh. uch. zav., issue №3, pp.81-88

8. N.N.Kruglytskii. Physical-chemical fundamentals for properties of clay materials regulation. Kyiv, Naukova Dumka, 1988.

Стаття відправлена 12.03.2018р.

© Шевченко В.М., Підгорний А.В., Гуц Н.А.