

УДК 678.027.3; 678.029.46; 678.744; 547.1¹1824¹26; 547.1¹1824¹231.1

*П.І. Баштаник, М.Я. Кузьменко, С.М. Кузьменко, Г.М. Ігоніна, Я.І. Євтушенко,
А.В. Шпатакова*

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОЛІПРОПІЛЕНУ, АРМОВАНОГО АПРЕТОВАНИМ БАЗАЛЬТОВИМ ВОЛОКНОМ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Досліджено використання в якості апрету базальтового волокна, як армуючого наповнювача поліпропілену, [(алкокси)(акрилатокси)-титанокси]боратів різної структури і кількості акрилатоксигруп у молекулах сполук. Показано, що використання таких сполук, у молекулах яких присутні одночасно реакційноздатні бутокси- і акрилатоксигрупи біля атома титану, у кількості 0,75–1,00 мас.% від маси волокнистого наповнювача, дозволяє отримувати базальтопластики з більш високими міцносними властивостями. У поєднанні з проявою атомами-комплексоутворювачами (титану та бору) додаткової сітки координаційних зв'язків з киснем продуктів окиснення поліпропілену вдалося отримати базальтопластики, які мають міцність при розтязі на рівні 83,6 МПа.

Останні декілька десятиліть термопласти отримують все більш широке використання у різних галузях виробництва завдяки комплексу цінних властивостей: високій міцності, хімічній стійкості, підвищених тепло- та електроізоляційних характеристиках, здатності легко формуватися у виробі складної конфігурації на високопродуктивному обладнанні, надійності при експлуатації [1,2]. Іще більш важливе значення для техніки мають композиційні матеріали на їх основі, особливо термопласти, які армовані волокнистим наповнювачем, у тому числі, базальтовим волокном [3]. Введення у композиційний полімерний матеріал волокнистого наповнювача дозволяє істотно збільшити його міцність, жорсткість, зменшити холодоплинність, підвищити теплостійкість. Через поверхню контакту полімерна матриця рівномірно розподіляє механічні навантаження на волокнистий наповнювач, створюючи умови їх роботи, як моноліту. У випадку, якщо волокна відрізняються більш високою міцністю, ніж термопласт, вони надають композиційному матеріалу більш високу міцність, жорсткість, твердість, теплостійкість та інші вкрай важливі при подальшій експлуатації фізико-механічні властивості.

Раніше виконані дослідження з розробки базальтопластиків антифрикційного призначення на основі поліпропілену показали доцільність армування такого термопласту базальтовим волокном [4,5]. При цьому, вдалося на 51% збільшити міцносні характеристики нового компо-

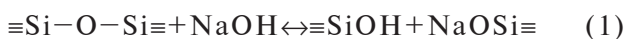
зиту, на 27% – ударну в'язкість за Шарпі та на 11⁰С – теплостійкість за Віка, що забезпечило більш широкий діапазон роботи нового типу базальтопластиків в умовах підвищених силових навантажень.

Було цікавим здійснити дослідження з використання у таких композитах на основі поліпропілену базальтового волокна, попередньо апретованого бортитаналкокси- та бортитан(алкокси)(акрилатокси)вмісними сполуками різної структури, та простежити вплив на фізико-механічні властивості композитів кількості та природи апрету.

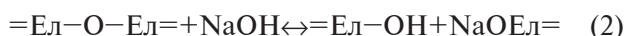
Поліпропілен – термопластичний лінійний полімер, що має ізотактичну структуру з регулярно побудованим спіральним просторовим ланцюгом (у кожному окремому витку полімерного ланцюга міститься три мономерні ланки), зі ступенем кристалічності до 72–75%, виробляється крупнотоннажно [5–7]. Його переробляють методом лиття під тиском у деталі машин, у побутові вироби, контейнери для зберігання і перевезення сипких вантажів та порожнисті вироби для рідин; а методом екструзії – у плівки, листи, труби, профільні вироби, волокна. І хоча поліпропілен характеризується достатньо високими фізико-механічними характеристиками (міцність при розтязі становить 30–35 МПа; теплостійкість за Віка 145–155⁰С), технічний прогрес потребує все нових і нових конструкційних матеріалів з більш високим комплексом фізико-механічних властивостей, здат-

них працювати у більш широкому діапазоні силових навантажень, температур, середовищ, а також нових міцніших композиційних матеріалів, у тому числі і на основі поліпропілену.

У якості полімерної матриці використовували поліпропілен виробництва Словаччини, модифікований поліамідом 6, вміст якого у полімерній матриці становив 4%. А як наповнювач – рубане базальтове волокно із джгута марки О 330 (ТУ У 00292729001-96). Його підготовку здійснювали згідно методу, опублікованого у роботі [9], шляхом попередньої короткочасної обробки розчином лугу. Така обробка дозволяє не тільки здійснити видалення замазлювача з поверхні волокна, але і активувати поверхневі шари волокон за рахунок їх реакції з розчином лугу за схемою:



або:

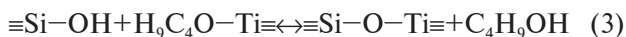


(де Ел=Fe, Al, Mg, Mn та ін.).

Утворені на поверхні волокна групи =Ел-ОНa або $\equiv\text{SiONa}$ відносяться до сильнополярних і можуть підсилювати когезійну взаємодію на межі розподілу фаз у системі «полімерна мат-

риця – волокно».

Групи $\equiv\text{SiOH}$ або =Ел-ОН є потенційними реагентами для реакції переетерифікації бутоксигруп біля атома титану апретів, що призводить до формування хімічного зв'язку між апретом та наповнювачем за схемою:



Крім того, обробка поверхні волокна розчином лугу сприяє також появі на його поверхні мікронерівностей, що збільшує питому поверхню фізичного контакту між полімерною матрицею і волокном і, відповідно, силу взаємодії між ними.

Апретування волокна здійснювали 5% за масою розчином кожного з апретів у бутилово-му спирті. Вміст адсорбованих на волокні сполук змінювали від 0 до 1,25 мас.% через інтервал у 0,25 мас.%.

Фізико-механічні властивості отриманих експериментально зразків базальтопластиків оцінювали згідно з діючими стандартами через 24 год після виготовлення. У таблиці наведені структурні формули використаних у якості апретів для базальтових волокон бутоксиетерів ортотитанової кислоти, трис[три(бутокси)титанокси]-бору та відповідних акрилатзаміщених на його основі.

Властивості експериментальних зразків базальтопластиків на основі поліпропілену в залежності від кількості витраченого апрету та його структури

№ п/п	Структурна формула апрету	Показники, що характеризують властивості	Кількість апрету на волокні, мас.%				
			0,00	0,25	0,50	0,75	1,00
1	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	показник текучості розплаву, г/10 хв	2,00	1,56	1,34	1,23	1,12
		міцність при розтязі, МПа	40,7	43,6	49,8	52,0	50,1
		відносне видовження при розтязі, %	92	104	112	138	128
		ударна в'язкість за Шарпі, кДж/м ²	44,9	50,1	55,2	59,3	56,4
		теплостійкість за Віка, °С	160	162	165	169	167
2	$\text{B}[\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3]_3$	показник текучості розплаву, г/10 хв	2,00	1,70	1,53	1,20	1,05
		міцність при розтязі, МПа	40,7	47,0	52,9	55,6	53,0
		відносне видовження при розтязі, %	92	102	116	130	124
		ударна в'язкість за Шарпі, кДж/м ²	44,9	55,1	60,2	64,3	51,2
		теплостійкість за Віка, °С	160	162	167	170	168
3	$\text{B} \begin{cases} [\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3]_2 \\ [\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3]_2 - (\text{OOCCH}=\text{CH}_2) \end{cases}$	показник текучості розплаву, г/10 хв	2,00	1,60	1,32	1,14	1,02
		міцність при розтязі, МПа	40,7	44,6	51,2	59,0	57,0
		відносне видовження при розтязі, %	92	97	112	124	120
		ударна в'язкість за Шарпі, кДж/м ²	44,9	53,0	55,0	57,4	57,2
		теплостійкість за Віка, °С	160	165	170	174	168
4	$\text{B} \begin{cases} [\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3] \\ [\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3]_2 - (\text{OOCCH}=\text{CH}_2)_2 \end{cases}$	показник текучості розплаву, г/10 хв	2,00	1,74	1,46	1,20	1,12
		міцність при розтязі, МПа	40,7	46,0	56,0	67,3	62,0
		відносне видовження при розтязі, %	92	94	108	126	120
		ударна в'язкість за Шарпі, кДж/м ²	44,9	53,0	55,0	58,1	55,2
		теплостійкість за Віка, °С	160	163	169	172	168
5	$\text{B}-[\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2-(\text{OOCCH}=\text{CH}_2)]_3$	показник текучості розплаву, г/10 хв	2,00	1,50	1,32	1,09	0,98
		міцність при розтязі, МПа	40,7	52,0	65,2	83,0	72,3
		відносне видовження при розтязі, %	92	98	116	128	124
		ударна в'язкість за Шарпі, кДж/м ²	44,9	55,1	57,2	61,3	59,2
		теплостійкість за Віка, °С	160	163	169	173	167

На першому етапі досліджень була вивчена залежність адгезійної міцності у системі «поліпропілен – базальтове волокно» від кількості і природи адсорбованого на волокні апрету.

Оцінка адгезійної міцності у системі «поліпропілен – базальтове волокно» від концентрації і природи використаного апрету здійснювалась прямим методом, згідно [10], а дані експериментів, які відображені на рис. 1, дають чітку картину очікуваних механічних властивостей отримуваних базальтопластиків.

З даних рис.1 видно, що найбільші значення адгезійної міцності у досліджуваній системі досягаються в усіх випадках при концентрації апрету на волокні від 0,50 до 1,00 мас. % (максимум припадає на 0,75 мас.%), оскільки подальше збільшення кількості апрету не призводить до підвищення величини адгезійної міцності, а супроводжується її поступовим зниженням.

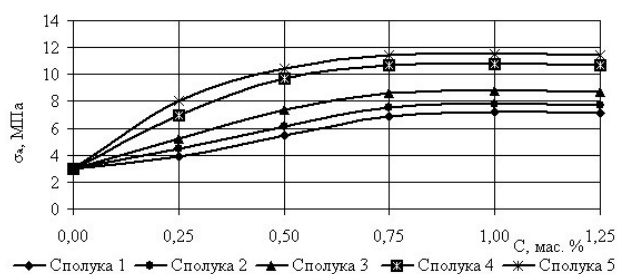


Рис. 1. Залежність адгезійної міцності у системі «поліпропілен – базальтове волокно» від концентрації апретів на волокні

Разом з тим, величина адгезійної міцності суттєво залежить від природи апрету, що використовується. Найбільш низьке значення такого показника (7,2 МПа) характерно для сполуки 1 (тетрабутоксититану). Введення у структуру бутоксигохідного етеру ортотитанової кислоти атома бору (сполука 2, таблиця) збільшує величину адгезійної міцності вже до 7,8 МПа. Якщо у структурі сполуки 2 частину бутоксигруп замінити на залишок акрилової кислоти, то це іще у більшому ступені сприяє зростанню адгезійної міцності (до 8,6; 10,8; 11,5 МПа у ряду сполук 3, 4, 5, таблиця) відповідно кількості заміщених бутоксигруп на залишок акрилової кислоти.

Тобто, можна зробити висновок, що введення в молекулу тетрабутоксититану (сполука 1, таблиця) атома бору, здатного, як і атом титану, до реалізації з електроноакцепторними атомами O, N, S, F, Cl координаційних взаємодій, збільшує адгезійну взаємодію на межі «базальтове волокно – поліпропілен». Одночасна заміна донорних бутоксигруп біля атома титану у сполуках 3–5 на залишок ненасиченої акцепторної акрилової кислоти іще більше підвищує величину міцності міжмолекулярних адгезійних

взаємодій.

Слід очікувати, що ці ж розглянуті реакції і додаткові координаційні взаємодії проявляться і на властивостях розроблених нових базальтопластиків на основі поліпропілену і будуть сприяти отриманню більш міцних композиційних матеріалів, з більшим ресурсом роботи в екстремальних умовах.

На другому етапі досліджень, з використанням попередньо апретованого сполуками ряду 1–5 базальтового волокна були отримані, за відомою методикою [4], базальтопластики на основі поліпропілену і проаналізовані їх властивості в залежності від кількості і природи апрету на волокні (таблиця та рис. 2).

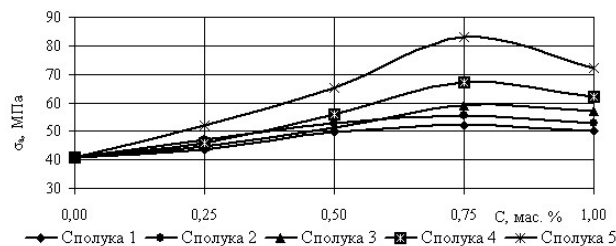
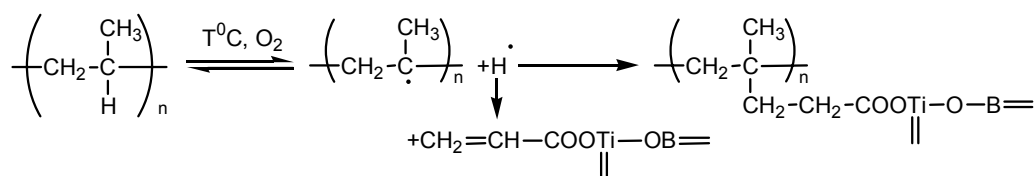


Рис. 2. Міцнісні характеристики базальтопластиків у залежності від концентрації і природи апрету на волокні

Аналізуючи вплив структури апретів, що використовувались (при їх рівномасовому нанесенні на волокна), на властивості отриманих базальтопластиків на основі поліпропілену, бачимо, що у кожному конкретному випадку зміна величини характеристик, що отримуємо при нанесенні апрету на волокно, носить, як і в попередніх експериментах, екстремальний характер. Найбільш високі показники досягаються у кожному конкретному випадку при витраті апрету на рівні $\approx 0,75$ мас.%. При цьому, в ряду апретів, що використовуються, сполуки 1–2, що мають у структурі біля атома титану тільки один вид реакційноздатних груп (бутоксигрупи), з введенням у молекулу додаткового атома-комплексотворювача (бору), (сполука 2), досягаються більш високі показники властивостей композитів (міцності при розтязі; теплостійкості за Віка; ударної в'язкості за Шарпі), ніж у випадку використання сполуки 1 (тетрабутоксититану). Цей ефект можна пояснити посиленням при використанні сполуки 2 координаційних взаємодій у системі «поліпропілен – базальтове волокно», обумовлених наявністю додаткового атома-комплексотворювача (бору).

При розгляді властивостей експериментальних зразків базальтопластиків на основі апретів ряду 2–5, в яких змінним фактором є наявність біля атома титану тільки бутоксигруп (сполука 2, таблиця) та, одночасно, бутоксигруп і різної кількості полярних акрилатних груп, отриманих попереднім заміщенням бутоксигруп реакцією



Схема

переетерифікації у вихідному трис[три(бутоксид)-титанокси]бораті на відповідні акрилатні (сполуки 3–5), виявляються такі закономірності: зміна характеристик досліджуваних зразків в усіх випадках носить екстремальний характер з досягненням найбільш високих значень при витраті апрету на рівні 0,75 мас.% (аналогічно раніше розглянутому для сполук 1 та 2 таблиця). Разом з тим, зі збільшенням у структурі сполуки (апрету) кількості акрилатних полярних залишків біля атома титану, ці показники за абсолютною величиною зростають, досягаючи максимальних значень при використанні сполуки 5 (міцність при розтязі становить 83,6 МПа; теплостійкість за Віка – 173°C; ударна в'язкість за Шарпі – 61,3 кДж/м²), що на 204, 137 та 8%, відповідно, вище, ніж для базальтопластиків, армованих неапретованими волокнами.

Враховуючи те, що в розчин апретів (сполуки 3–5, таблиця) ініціатори радикального типу не вводились, і кополімеризуватися акрилатним групам у апреті немає з чим, то отримані результати можна пояснити наступним чином: в основному ланцюзі поліпропілену кожний другий атом вуглецю – третинний, і водень біля нього найбільш легко може піддаватися окиснювальним процесам, особливо при температурах вище 100°C. Окиснення під дією кисню повітря супроводжується зниженням молекулярної маси полімеру, підвищенням відносного подовження і погіршення інших характеристик, а також, утворенням у продуктах деструкції пероксидних, гідроксильних, кислотних, альдегідних та інших функціональних груп та вільних радикалів.

І хоча у відсутності ініціаторів радикального типу окиснювальні реакції під дією радикалів, що утворюються через кисень повітря, протікають значно повільніше, однак цей шлях модифікації поліпропілену за рахунок прищеплення полярних ненасичених мономерів (акрилонітрилу, стиролу) вже використовується давно [8].

Таким чином, можливо припустити, що при литті під тиском дослідних зразків композиційного матеріалу, у них має протікати реакція за схемою.

Частка таких реакцій буде суттєво залежати від температури і часу прогріву матеріалу під тиском. Крім того, свій вклад у підвищення фізико-механічних властивостей дослідних зразків отримуваних базальтопластиків вносять атоми

бору і титану у структурі апрету, які реалізують координаційні взаємодії з атомами кисню, що виникають у процесі окиснення полярних функціональних груп і, як відомо [2], такі координаційні зв'язки не поступаються за міцністю σ -зв'язкам. Усі вище перелічені хімічні реакції і взаємодії, що протікають у поліпропіленовій композиції одночасно при литті під тиском при температурі 210–230°C, сприяють сумарному позитивному ефекту, що фіксується фізико-механічними властивостями базальтопластиків (рис. 2).

Таким чином, підсумовуючи вище сказане, можна констатувати, що:

- використання апретів ряду, що розглядався, для попереднього апретування базальтового волокна є доцільним з метою істотного зростання фізико-механічних властивостей нового виду базальтопластиків на основі поліпропілену;

- найбільших значень фізико-механічних характеристик базальтопластиків вдається досягти при нанесенні на волокно апретів ряду, що розглядався, у межах 0,75–1,00 мас.% і підвищити механічні показники приблизно у 2 рази при використанні трис[ди(бутоксид)(акрилатоксид)титанокси]бору;

- подальше збільшення кількості апрету на базальтових волокнах не доцільно, оскільки призводить до падіння фізико-механічних характеристик базальтопластиків на основі поліпропілену;

- розроблені базальтопластики, з урахуванням налагодженої в Україні сировинної бази як для виробництва поліпропілену, так і базальтового волокна, мають всі підстави бути конкурентоспроможними на ринку високоміцних і з малою питомою вагою матеріалів, особливо у авіа-, ракетному-, автомобілебудуванні і інших галузях.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Тростянская Е.Б.* Термопласты конструкционного назначения. – М.: Химия, 1975. – 240 с.
2. *Лунатов Ю.С.* Физико – химические основы наполнения полимеров. – М.: Химия, – 1991. – 259 с.
3. *Властивості базальтопластиків на основі сумішей термопластів / П.І. Баштаник, М.Я. Кузьменко, Т.Ю. Коляда, В.Г. Маласай //* Вопр. химии и хим. технологии. – 2012.

– № 6. – С.66-68.

4. Баштаник П.И., Овчаренко В.Г. Базальтопластики антифрикционного назначения на основе полипропилена // Механика композитных материалов. – 1997. – Т.33. – № 3. – С.417-421.

5. Баштаник П.И. Конструкційні термопластичні базальтопластики // Хімічна промисловість України. – 1999. – № 6. – С.48-49.

6. Амброж И. Полипропилен: Пер. со словацкого / В.А. Егоровна, под ред. Пилиповского В.И., Ярцева И. К. – Л.: Химия, 1967. – 316 с.

7. Кеннеди Д.П., Лангер А.В. Современные достижения в катионной полимеризации // Успехи химии. – 1967. –

Т.36. – № 1. – С.77-141.

8. Чирков И.И., Пирогов О.Н. Полипропилен // Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия, – 1977. – Т.3. – С.209-214.

9. Дослідження впливу поверхневої модифікації базальтових волокон / Д.О. Черваков, П.І. Баштаник, М.В. Бурмістр, Т. Сzigany, Т. Deak // Вопр. химии и хим. технологии. – 2006. – № 5. – С.166-169.

10. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системе полимер-волокно. – М.: Химия, –1987. – 192 с.

11. Энциклопедия полимеров: энциклопедия / Ред. В.А. Каргин. – М.: Советская энциклопедия. – 1972. – Т.1. – С.1100-1118.

Надійшла до редакції 3.02.2014