

*П.І. Баштаник, М.Я. Кузьменко, С.М. Кузьменко, Я.Ю. Дацько, Ю.В. Ропай,
В.Г. Маласай*

МОДИФІКАЦІЯ БАЗАЛЬТОПЛАСТИКІВ БУТОКСИЕТЕРАМИ ОРТОТИТАНОВОЇ КИСЛОТИ

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

Проведені дослідження з модифікації термопластів на основі суміші поліаміду 6 і вторинного поліетилентерефталату, армованої базальтовим волокном. Апрутування базальтового волокна (аміноетокси)(бутокси)титанатами різної будови дало змогу підвищити міцнісні характеристики базальтопластиків на 48% (до 137,5 МПа), що дозволить деталям із цих композитів експлуатуватися у більш широкому діапазоні навантажень і температур.

Базальтопластики на основі термопластів знаходять широке використання у різних областях виробництва, зокрема, у машинобудуванні, для виготовлення високоміцних виробів конструкційного призначення з довготривалим і надійним ресурсом роботи, у полі силових навантажень і виробів побутового призначення [1]. Разом із тим, зростаючі потреби науково-технічного прогресу вимагають підвищення експлуатаційних характеристик нових матеріалів, стимулюють дослідників до пошуку нових, більш ефективних технічних рішень.

У попередній роботі [2] нами були наведені результати щодо використання у складі термопластів на основі суміші поліаміду-6 і вторинного поліетилентерефталату в якості армуючого наповнювача базальтових волокон. Показано, що наповнення термопластів до 30 мас.% базальтових волокон дозволяє підвищити міцнісні характеристики матеріалу на 57%. Однак, відомо [3], що формування між волокнами і полімерною матрицею хімічних зв'язків (при використанні операції попереднього апрутування поверхні волокон апрутами) призводить до ще більшого підвищення міцносних характеристик полімерних композиційних матеріалів. Це пов'язано з тим, що у даному випадку хімічні σ -зв'язки між поверхнею волокон і макромолекулами полімерної матриці у 4-5 разів міцніші, ніж фізичні. З такої точки зору безперечний інтерес щодо використання в якості апруту представляють (аміноетокси)(бутокси)титанати різної хімічної будови.

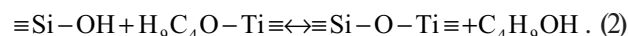
Як полімерну матрицю в роботі використовували суміш поліаміду-6 марки 210/310 (виробництва ВО «Гроднохімволокно», Республіка Білорусь) із вторинним поліетилентерефталатом (ПЕТФ), який мав характеристики: густина – 1350 кг/м³, показник текучості розплаву – 4,52 г/10 хв, міцність при розтязі – 56 МПа,

відносне видовження при розриві – 16%, теплостійкість за Віка – 194⁰С, при їх співвідношенні 94:6 мас.%. В якості армуючого наповнювача, як і в попередній роботі [2], використовували базальтові волокна із джгута марки О 330 (ТУ У.00292729001-96). Їх підготовку здійснювали згідно з методикою, опублікованою в [4], шляхом попередньої короткочасної обробки розчином лугу. Це дозволяло активувати поверхневі шари волокон за рахунок їх реакції з розчином лугу за схемою:



де Ел – Si, Al, Mg та ін. і одночасно видаляти з поверхні волокон замаслювач.

Елементи з гідроксильними групами в структурі можуть потенційно вступати у хімічні реакції з апрутом, зокрема, із алкоксигрупами – бутокси-похідних ортотитанової кислоти за схемою:



Причому, зазвичай, у залежності від природи апруту, такі реакції потребують використання каталізатору і попередньої термообробки при температурах, більше 100⁰С (наприклад, при апрутуванні етоксипохідними ортокремнієвої кислоти), або, навіть, вони протікають при кімнатних умовах (у випадку використання етерів ортотитанової кислоти).

Одночасно, утворені на поверхні при обробленні базальтового волокна розчином лугу групи $\equiv\text{Eл}-\text{ONa}$ або $\equiv\text{Si}-\text{ONa}$, відносячись до сильно полярних, будуть підсилювати адгезійну складову в системі волокно-полімерна матриця, тобто сприяти підвищенню міцності кінцевого композиту. Обробка поверхні волокон розчином лугу також сприяє появі на його поверхні мікронерів-

ностей, що збільшує площу активного контакту між полімерною матрицею і волокном, підвищуючи сили фізичного взаємозв'язку.

Технологічний процес виготовлення стандартних зразків із полімерних композиційних матеріалів на основі такої суміші термопластів, армованих базальтовим волокном, складався із стадій:

- підготовка полімерної суміші та волокна. Підготовка базальтового волокна включала нарізання його на відрізки довжиною 10–12 мм, обробку розчином лугу, промивання водою, сушіння. Вищеназвані апрети використовувались у вигляді 5 мас.% розчину у бутиловому спирті, а потім апретоване волокно висушували від розчинника. Вміст адсорбованої на волокні речовини змінювали від 0 (базовий зразок) до 1,00 мас.%;

- на наступному етапі здійснювали механічне змішування компонентів;

- далі виконували екструзування полімерної композиції на черв'ячно-дисковому екструдері ЕД-2,2 з подальшим гранулюванням;

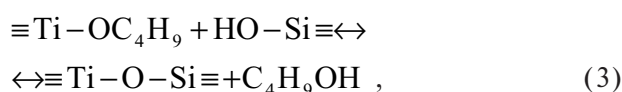
- із одержаних гранул композиту методом лиття під тиском на литтєвій машині Kuasy 25x32/1 здійснювали виготовлення стандартних зразків;

- отримані зразки досліджували за показниками фізико-механічних властивостей, згідно з вимогами відповідних стандартів для пластмас, через 24 год після виготовлення.

У таблиці наведені структурні формули похідних етерів ортотитанової кислоти, що були використані у даній роботі в якості апретів, які синтезовані в лабораторії кафедри ХТВСМ ДВНЗ УДХТУ, і експериментальні дані з впливу їх кількості і природи на властивості одержаних полімерних композиційних матеріалів.

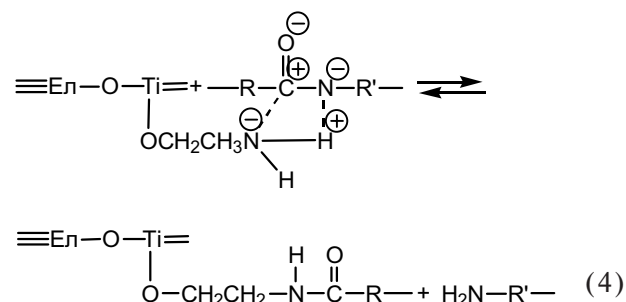
Аналізуючи структуру використовуваних апретів, бачимо, що у ряду апретів кожний із них, починаючи з № 1, має у своєму складі в молекулі реакційноздатні бутоксигрупи біля атома титану у різній кількості, які здатні вступати в хімічну реакцію з гідроксильними групами біля атомів кремнію і елементів (розкритих на поверхні базальтового волокна при обробленні його лугом). І тільки в апреті № 5 ці бутоксигрупи відсутні. Одночасно, у використаних сполуках № 1–5 спостерігається зміна кількості етоксамінних груп (від повної відсутності у сполуці № 1 до максимальної кількості саме таких груп у сполуці № 5).

Якщо при обробленні базальтового волокна такими сполуками на першій стадії протікає реакція за схемою:



із прищепленням такого продукту на поверхню волокна за рахунок формування хімічних зв'язків $\equiv \text{Ti} - \text{O} - \text{El} \equiv$, то на другій стадії, у процесі лиття

під тиском при високих, хоча і короткочасних, температурах (260–270°C) мають місце реакції іншого типу, а саме:



із завершенням процесу формування хімічного ланцюга зв'язків між армуючим наповнювачем (базальтоне волокно) і полімерною матрицею (поліамідом). Реалізація реакцій типу 3 і 4 разом з реалізацією фізичних взаємодій дозволяє підвищити адгезійну взаємодію в системі «термопласт-волокно», що підтверджує рис. 1, і отримати базальтопластики з більш високими фізико-механічними властивостями. Наведені на рис. 1 залежності концентрації і природи апрету на міцність базальтопластиків підтверджують як оптимальну концентрацію кожного із використаних апретів, так і який із апретів є найкращим. Проте не варто забувати, що ступінь підвищення механічних характеристик базальтопластиків буде вагомо залежати як від кількості реакційноздатних $\equiv \text{El} - \text{OH}$ груп на поверхні волокна, так і завершеності протікання хімічних реакцій за схемами 3 і 4, які обумовлені існуючим температурно-часовим режимом одержання базальтопластику.

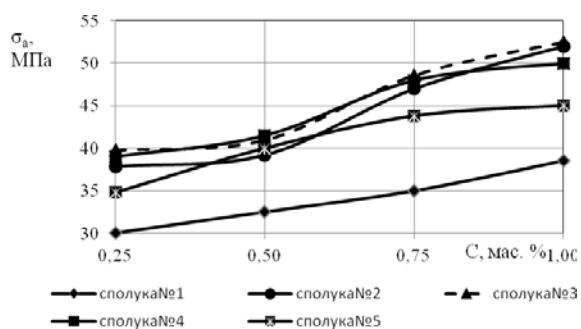


Рис. 1. Залежність адгезійної міцності у системі «термопласт-базальтоне волокно» від концентрації та природи апрету на волокні (поліамідна матриця модифікована вторинним ПЕТФ)

Аналізуючи експериментальні дані, які наведені у таблиці (наприклад, за показником міцність при розтязі – σ_p), бачимо, що процес зміни величини такого показника при використанні апрету кожної певної структури у всіх випадках носить екстремальний характер з максимальною областю досягнутих величин міцності

при розтязі у діапазоні адсорбування кількості такого апрету на поверхні волокна від 0,5 до 1,0 мас. % (максимум при 0,75 мас. %). Особливо виразно така зміна показника σ_p від кількості вмісту апрету простежується на рис. 2.

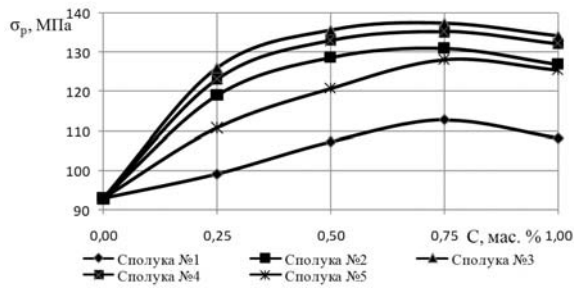


Рис. 2. Міцнісні характеристики базальтопластиків в залежності від концентрації апрету на волокні

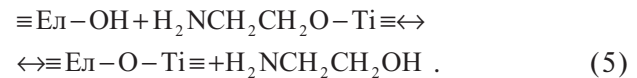
Якщо у початковому періоді збільшення частки кожного із апретів на поверхні базальтового волокна сприяє підвищенню і частки реакцій за схемою 3, як визначальної (між $\equiv\text{Ел}-\text{ОН}$ групами і бутоксигрупами біля атому титану апрету), то при цьому досягається і максимум підвищення міцносних характеристик. Подальше зростання на поверхні волокна частки апрету, якому вже не має з чим реагувати (оскільки при його оптимальній кількості здійснене повне блокування $\equiv\text{Ел}-\text{ОН}$ груп), обумовлює роль його як пластифікатора, а не зшивача. Це проявляється у зни-

женні фізико-механічних властивостей отриманих базальтопластиків і підтверджується зростанням показника текучості розплаву.

Розглянемо залежність досягнутих показників міцності дослідних зразків базальтопластиків при розтязі із збільшенням у структурі частки етоксидних груп (від сполуки № 1, у якій такі групи відсутні, до сполуки № 5, у структурі якої знаходяться тільки такі групи).

Спочатку, від апрету № 1 до апретів № 3 і № 4 досягнута величина σ_p зростає (від 112,8 МПа для апрету № 1 до 137,5 і 135,3 МПа для апретів № 3 і № 4 відповідно). Потім, при використанні апрету № 5, міцність композиту при розтязі знижується до 128,1 МПа. Виходячи із даних рис. 2, можна зробити висновок, що у розглянутому ряді апретів як найбільш оптимальними можна рекомендувати сполуки № 3 і № 4 (отримано близькі результати по підвищенню фізико-механічних характеристик композитів).

Виключення із структури використаного апрету № 5 бутоксигруп біля атому титану (у порівнянні з апретом № 4, який має у своїй структурі таку групу) призводить до заміни схеми протікання реакції (замість схеми 3 на нижчевказану 5):



Властивості базальтопластиків з використання апретованого базальтового волокна

№ п/п	Структурна формула апрету	Властивості базальтопластиків	Кількість апрету на волокні, мас. %				
			0,00	0,25	0,50	0,75	1,00
1	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ М.м.=340,0	показник текучості розплаву, г/10 хв	0,62	0,72	0,87	0,92	1,05
		міцність при розтягу, МПа	92,8	99,2	107,3	112,8	108,2
		відносне видовження при розтязі, %	10	10	8	8	8
		ударна в'язкість за Шарпі, кДж/м ²	39,0	39,0	40,0	41,0	41,0
		теплостійкість за Віка, °С	210	210	210	211	211
2	$\text{Ti} \begin{cases} (\text{OC}_4\text{H}_9)_3 \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \end{cases}$ М.м.=327,03	показник текучості розплаву, г/10 хв	0,62	0,95	1,14	1,31	1,37
		міцність при розтягу, МПа	92,8	119,0	128,5	131,0	126,3
		відносне видовження при розтязі, %	10	10	10	9	9
		ударна в'язкість за Шарпі, кДж/м ²	39	39,0	40,0	41,0	40,0
		теплостійкість за Віка, °С	210	210	210	211	212
3	$\text{Ti} \begin{cases} (\text{OC}_4\text{H}_9)_2 \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2 \end{cases}$ М.м.=314,06	показник текучості розплаву, г/10 хв	0,62	1,26	1,30	1,40	1,50
		міцність при розтягу, МПа	92,8	126,0	135,8	137,5	134,2
		відносне видовження при розтязі, %	10	10	9	9	10
		ударна в'язкість за Шарпі, кДж/м ²	39,0	40,0	43,0	46,0	45,0
		теплостійкість за Віка, °С	210	210	211	212	213
4	$\text{Ti} \begin{cases} (\text{OC}_4\text{H}_9) \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3 \end{cases}$ М.м.=301,09	показник текучості розплаву, г/10 хв	0,62	1,50	1,70	7,78	1,82
		міцність при розтягу, МПа	92,8	123,2	133,0	135,5	132,2
		відносне видовження при розтязі, %	10	10	9	8	9
		ударна в'язкість за Шарпі, кДж/м ²	39,0	39,0	40,0	41,0	39,0
		теплостійкість за Віка, °С	210	210	211	212	213
5	$\text{Ti}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_4$ М.м.=288,12	показник текучості розплаву, г/10 хв	0,62	1,82	2,23	2,33	2,38
		міцність при розтягу, МПа	92,8	110,7	120,8	128,1	125,5
		відносне видовження при розтязі, %	10	9	8	8	9
		ударна в'язкість за Шарпі, кДж/м ²	39	39	39	40	39
		теплостійкість за Віка, °С	210	210	210	211	211

Однак, енергетичний бар'єр даної реакції більш високий, і повнота реакції зв'язування груп $\equiv\text{Ел}-\text{ОН}$, у даному випадку, нижче, що проявляється в зменшенні досягнутих міцнісних характеристик, підвищенні показника текучості розплаву, а також зниженні показника теплостійкості за Віка, який обумовлений кількістю хімічних зв'язків між волокном і полімерною матрицею.

Низький приріст цього показника спостерігається навіть для самого оптимального апрету (№ 4), при його оптимальній кількості на волокні (0,75 мас.%) також може свідчити про те, що при використанні в якості апрету сполук дослідженого ряду, реакція за схемою 3, або 5 є визначальною у формуванні хімічних зв'язків між базальтовим волокном і поліамідною матрицею. Можливо, при використанні волокон меншого діаметра (при більшій частці груп $\equiv\text{Ел}-\text{ОН}$ на поверхні базальтового волокна) досягнутий ефект був би вищим. Проте, відсутність таких зразків, не дає можливості експериментально перевірити цей висновок.

Таким чином, здійснені дослідження з використання ряду (аміноетокси)(бутоксид)титанатів, з різною кількістю алкоксигруп біля атома титану, у якості апрету базальтового волокна показали, що:

– таке оброблення базальтового волокна апретом у кількості $0,75 \pm 0,25$ мас.% дозволяє отримати базальтопластики з більш високим комплексом фізико-механічних характеристик (до 137,5 МПа, проти 92,8 МПа для неапретованого волокна, тобто на 32% вище);

– у якості апрету доцільніше використовувати похідні ортотитанової кислоти досліджених формул з наявністю в структурі одночасно 2–1 бутокси- і 2–3 аміноетоксигруп відповідно;

– розроблені базальтопластики за механічними характеристиками не поступаються аналогічним склонаповненим пластикам марки «Гродноамід ПА-6-Л-СВ-30» (на основі поліаміду ПА-6, наповненого рубаним скляним волокном до 30 мас.% [5,6], що випускається на ГВО «Хімволокно» (м. Гродно, Республіка Білорусь);

– розроблені базальтопластики, в яких використовуються доступні і більш дешевші сировинні матеріали, можуть бути базою конкурентоспроможного виробництва на їх основі деталей для використання у різноманітних виробках, механізмах, конструкціях.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Тростянская Е.Б.* Термопласты конструкционного назначения. – М.: Химия, 1975. – 240 с.
2. *Властивості базальтопластиків на основі суміші термопластів* / П.І. Баштаник, М.Я. Кузьменко, С.Ю. Коляда, В.Г. Маласай // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2012. – № 6. – С.66-68.
3. *Липатов, Ю.С.* Физико – химические основы наполнения полимеров. – М.: Химия, 1991. – 259 с.
4. *Черваков Д.О., Баштаник П.І., Бурмістр М.В.* Властивості активованих базальтових волокон для композиційних матеріалів конструктивного призначення // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2009. – № 3. – С.100-102.
5. *Гродненское ПО «Хімволокно».* Развитие производства композиционных материалов на основе полиамида-6 // *Пластические массы.* – 2000. – № 10. – С.3-4.
6. *Гродненское ПО «Хімволокно».* Особенности новых конструкционных материалов на основе полиамида-6 // *Пластические массы.* – 2003. – № 11. – С.5-6.

Надійшла до редакції 19.04.2013