

П. І. Баштаник, М. М. Терещук, К. В. Янова

Державний вищий навчальний заклад

Український державний хіміко-технологічний університет

bashtanyk@i.ua

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ МОДИФІКОВАНИХ ПОХІДНИМИ ПОЛІЕТИЛЕНАМІНОГУАНІДИНУ НАПОВНЮВАЧІВ НА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІПРОПІЛЕНУ

<https://doi.org/>

Властивості наповнених полімерних композицій значною мірою залежать від природи і поверхневих властивостей наповнювачів, зокрема, базальтового волокна. Вперше показана можливість модифікації поверхні базальтового волокна комерційним полігексаметиленгуанідингідрохлоридом та некомерційними полідіетиленаміногуанідинами – апретами. Встановлено залежність крайового кута змочування та адгезійної міцності в системі “термопласт – волокно” від типу апрету. Визначено оптимальний тип апрету-полідіетиленаміногуанідин-карбонат. Оцінено його вплив на механічні та теплофізичні властивості базальтопластиків на основі поліпропілену.

**Ключові слова:** композиційні матеріали, поліпропілен, наповнювачі, апрети, базальтові волокна, модифікація, адгезія.

### Вступ

Термопластичні полімерні матеріали займають все більшу частку в обсязі виробництва провідних країн світу тому, що вони легко перероблюються у вироби, мають високі технічні характеристики та нижчу вартість, ніж, наприклад, сталь, кольорові метали, кераміка. Введення в полімери наповнювачів призводить до отримання нових композиційних матеріалів (КМ) із покращеними технологічними та експлуатаційними характеристиками. З огляду на вплив наповнювачів на механічну міцність полімерів традиційно їх поділяють на підсилюючі або інертні. Але наповнювачі здатні впливати на багато інших властивостей, які зумовлюють високу ефективність їх використання: зниження плинності й зниження об'ємних термічних або хімічних усадок, поліпшення здатності до формування та здатність тримати необхідну форму, зниження горючості та ін. [1]. Особливої актуальності набуває створення матеріалів із заданими властивостями на основі полімерів, які випускаються в широкому масштабі. Одним із них є поліпропілен (ПП) – багатотоннажний термопласт, що характеризується високою механічною міцністю,

хімічною стійкістю, легко перероблюється у різноманітні вироби високопродуктивними методами (екструзією, литтям під тиском), легко наповнюється та армується.

Різнорманіття добавок функціонального призначення, нанодисперсних наповнювачів, здатних навіть при невеликих ступенях наповнення кардинально змінити експлуатаційні характеристики полімерів, армуючі наповнювачі слугують передумовами для створення високо-ефективних композиційних матеріалів, здатних експлуатуватися в екстремальних кліматичних умовах, для яких характерні великі перепади температур як протягом року, так і у межах доби [2]. Розробка довговічних, екологічно чистих і технологічних матеріалів є найважливішим завданням сьогодення. Багато галузей промисловості і техніки потребують порівняно дешевих матеріалів підвищеної міцності. Армування полімерів різними волокнами і тканинами може вирішити цю проблему [3]. Найперспективнішими полімерними композиційними матеріалами є армовані пластики. Поєднання малої питомої ваги з високою міцністю забезпечує їх успішне застосування в різних конструкціях, особливо там, де потрібно зниження їх маси [4].

Останнім часом до найефективніших і перспективних волокон належать базальтові волокна (БВ), отримані з природного мінералу базальту [4], який є матеріалом ХХІ століття.

Крім високих механічних властивостей, базальтове волокно має підвищену термостійкість [5], поліпшені тепло-, електро- та звукоізоляційні властивості [6]. Теплоізолююча здатність базальтового волокна в три рази вища азбесту. Базальт має електроізоляційні властивості в 10 разів кращі, ніж скло [7–8]. Базальтові волокна мають набагато більшу хімічну стійкість, ніж скляні волокна. Крім того, базальтове волокно можна використати в ширшому температурному діапазоні  $-260/200$  °С до  $650/800$  °С порівняно зі скляними волокнами – 60 до  $450/460$  °С [9–13].

На механічні властивості армованого волокном полімеру впливають міжфазні характеристики між армуючим волокном і полімерною матрицею. Для поліпшення механічних властивостей композиційного матеріалу необхідно оптимізувати взаємодію між волокном і матрицею за допомогою певних методів модифікації армуючих волокон. Відповідна поверхнева обробка може змінити поверхню волокна, збільшуючи площу контакту з матрицею.

Одними з таких компонентів є поліфункціональні сполуки, до яких належать поліаміногуанідини та їх похідні, які проявляють властивості катіонних поліелектролітів.

Нами досліджено вплив поліаміногуанідинів різної будови на крайовий кут змочування базальтової тканини та адгезійну міцність у системі “поліпропілен – базальтове волокно”, при апретуванні ними БВ. Визначено також вплив апретування БВ на властивості базальтопластиків.

### Матеріали та методи досліджень

Як полімерну матрицю для виготовлення композитів використовували поліпропілен марки А4-71К ТУ У 54008400.001-97. Для армування термопластів використовували базальтові волокна Берестовецького родовища, основні характеристики якого подані в табл. 1.

Термопласт армували рубаними на відрізки 8–12 мм базальтовими волокнами із джгута марки ЖБТР (ТУ У 00292729.001-96) лінійною густиною 330 текс. Як апрети використовували

солі поліаміногуанідинів (ПАГ), зокрема ПАГ-фосфат, ПАГ-карбонат, ПАГ-гідрохлорид, з молекулярною масою  $M_w \approx 8000 \div 10000$ , які синтезовано в ДВНЗ УДХТУ та ПГМГ-ГХ, який промислово випускається в Україні згідно з ТУ У 21854083.008-99. Хімічні формули апретів подано в табл. 2.

Таблиця 1

### Основні фізико-механічні показники базальтових волокон марки ЖБТР 0-330 (ТУ У 00292729. 001 - 96)

Показник	Значення
Лінійна густина ровінгу, текс	330
Міцність при розтязі, $\times 10^7$ Па	175-195
Модуль пружності, $\times 10^7$ Па	11380
Гігроскопічність, %	0,5
Гранична температура застосування, °С	650

Адгезійну міцність у системі “термопласт – волокно” вимірювали прямим методом [14]. За допомогою спеціальних пуансона і матриці штампували чашечки із алюмінієвої фольги. Надалі через ці чашечки з отвором посередині протягували армуюче волокно і засипали порошокоподібним поліпропіленом. Розплавлення проводили в термошафі за температури 210 °С і тривалості контакту 15 хв. До закінчення процесу тверднення зразки залишали у формах [14].

Змочування вивчали по формі краплі розплаву полімеру на поверхні базальтової тканини [15].

Технологічний процес виготовлення стандартних зразків із композитів складався з декількох стадій: приготування термопластичної матриці та волокон, механічного змішування, екструдювання отриманої композиції з подальшим гранулюванням, лиття під тиском стандартних зразків.

Підготовка волокна полягала у подрібненні на відрізки довжиною 8–10 мм. Подрібнені волокна обробляли 0,1 н розчином NaOH та просушували у термошафі за температури 110 °С. Суміщення полімеру з наповнювачем виконувалось методом комбінованої екструзії на черв’ячно-дисковому екструдері ЕД-2.2 при швидкості обертання диску 60 об/хв і температурі в зоні нормальних напружень 220 °С.

Типи використаних апретів

Назва	Хімічна формула	Характеристика
Полігексаметилен-гуанідин-гідрохлорид (ПГМХ-ГХ)	$\left[ \text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH} \begin{array}{c} \diagup \text{NH-} \\ \text{=NH} \cdot \text{H Cl} \end{array} \right]_n$	Тверда гігроскопічна склоподібна речовина, білого або жовтого кольору, розчинна у воді. Молекулярна маса елементарної ланки 177,5 г/моль.
Полідіетиленаміно-гуанідин-карбонат (ПАГ-карбонат)	$\left[ \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH} \begin{array}{c} \diagup \text{NH-} \\ \text{=NH} \cdot 1/2 \text{H}_2\text{CO}_3 \end{array} \right]_n$	Тверда склоподібна речовина білого або жовтого кольору з молекулярною масою елементарної ланки 147 г/моль
Полідіетиленаміно-гуанідин-фосфат (ПАГ-фосфат)	$\left[ \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH} \begin{array}{c} \diagup \text{NH-} \\ \text{=NH} \cdot 1/3 \text{H}_3\text{PO}_4 \end{array} \right]_n$	Тверда склоподібна речовина білого кольору з молекулярною масою елементарної ланки 148,66 г/моль.
Полідіетиленаміно-гуанідин-гідрохлорид (ПАГ-гідрохлорид)	$\left[ \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH} \begin{array}{c} \diagup \text{NH-} \\ \text{=NH} \cdot \text{H Cl} \end{array} \right]_n$	Тверда гігроскопічна склоподібна речовина яскраво жовтого кольору з молекулярною масою елементарної ланки 152,6 г/моль

Після екструдера стренги композиційного матеріалу подрібнювали на грануляторі. Гранульований матеріал використовували для визначення технологічних показників і для виготовлення стандартних зразків. Гранули підсушували в сушильній шафі за температури  $100 \pm 2$  °С протягом чотирьох годин. Після сушіння матеріал перероблювали методом лиття під тиском на литтєвій машині Kuasy 25x32/1.

Для визначення реологічних, механічних, теплофізичних властивостей базальтопластика на основі поліпропілену проводили такі випробування: визначення показника текучості

розплаву; крайового кута змочування; усадки композиту; міцності при розтязі; ударної в'язкості за Шарпі; адгезійної міцності.

Результати досліджень

Проведено визначення впливу часу адгезійної взаємодії у межах 5 - 20 хвилин на адгезійну міцність у системі «поліпропілен – базальтове волокно» при температурах 190 - 220°С. Температура та тривалість адгезійного контакту впливають на адгезійну міцність у системі «поліпропілен – базальтове волокно». Результати досліджень наведено у табл. 3.

Таблиця 3

Адгезійна міцність, МПа, у системі ПП-БВ залежно від температури (Т) та часу адгезійної взаємодії (τ)

Т °С	τ, хв			
	5	10	15	20
190	15,20 ±0,12	18,40 ±0,11	20,40 ±0,03	17,20 ±0,09
200	15,90 ±0,08	19,30 ±0,13	21,00 ±0,06	18,30 ±0,10
210	19,60 ±0,14	20,20 ±0,10	21,60 ±0,09	15,20 ±0,06
220	18,90 ±0,13	17,40 ±0,12	16,00 ±0,05	12,00 ±0,07

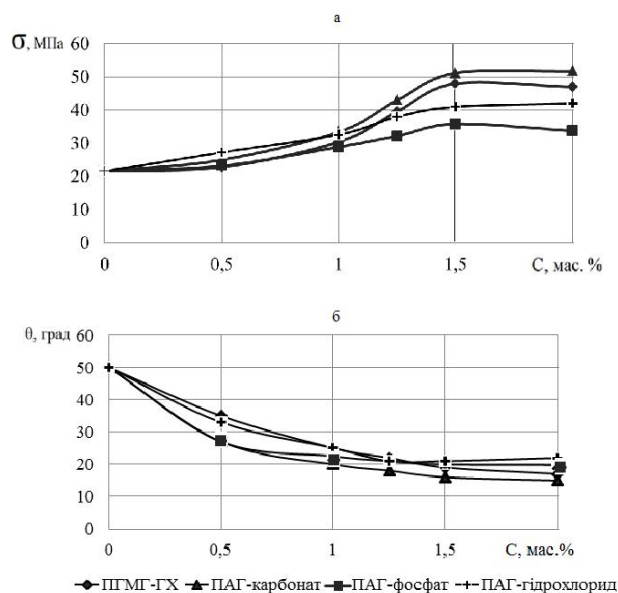
Аналіз даних, поданих у табл. 3, показує, що максимальна адгезійна міцність у системі спостерігається при температурі 210 С, коли час взаємодії становить 15 хвилин. Зниження температури до 200 С зумовлює збільшення в'язкості розплаву полімерної матриці, в результаті чого не відбувається повного просочування армуючого наповнювача. Збільшення часу адгезійної взаємодії до 20 хвилин і температури до 220 С приводить до падіння в'язкості полімеру. Підвищення температури зумовлює зниження в'язкості полімерної матриці, та адгезійне зчеплення відбувається за менший час. В результаті, за високих температур (220 С і більше) адгезійна міцність перевищує когезійну міцність полімеру на межі поділу фаз.

Базальтові волокна мають малоактивну нерозвинену поверхню, що призводить до зниження адгезії в системі “полімер-базальтове волокно”. Для досягнення міцнішого адгезійного контакту на межі розподілу фаз і, відповідно, для збільшення механічних властивостей термопластичних базальто-пластиків, поверхню волокон активовано водним розчином NaOH.

Для підвищення адгезійної міцності у системі “поліпропілен-базальтове волокно” як апрети базальтових волокон використовували комерційні та некомерційні (одержані в лабораторії) полідиетиленаміногуа-нідини, характеристики яких подано в табл. 2. Під час оброблення базальтових волокон кількість апрету змінювали від 0,5 до 2,0 мас.%. На рисунку подано залежності адгезійної міцності та крайового кута змочування від концентрації апрету у системі “поліпропілен-базальтове волокно”.

У разі відсутності обробки волокон апретом адгезійна міцність у системі “поліпропілен-базальтове волокно” становила 21,6 МПа. Як бачимо із залежностей, поданих на рисунку, модифікація призводить до збільшення адгезійної міцності і зменшення крайового кута змочування – не обхідної умови для утворення міцного адгезійного контакту.

Встановлено, що раціональний вміст апрету, незалежно від його типу, на поверхні базальтового волокна становить 1,5 мас.%. Найбільше зростання адгезійної міцності (у 2,5 рази) у системі “поліпропілен-базальтове волокно” досягнуто під час апретування базальтового волокна ПАГ-карбонатом (51,2 МПа).



Залежність адгезійної міцності ( $\sigma$ ) (а) та крайового кута змочування ( $\theta$ ) (б) від концентрації (С) апрету

Із зменшенням крайового кута змочування та збільшенням адгезійної міцності, некомерційні полідиетиленаміногуанідини можна розташувати у ряд: ПАГ-фосфат < ПАГ-гідрохлорид < ПАГ-карбонат. Комерційний ПГМГ-ГХ, за впливом на означені властивості та за ефективністю дії наближається до ПАГ-карбонату. Фізико-механічні властивості зразків базальтопластиків оцінювали залежно з діючими стандартами для пластмас через 24 години після виготовлення.

Властивості базальтопластиків на основі поліпропілену та апретованих ПАГ-карбонатом базальтових волокон, при ступені наповнення 30,0 мас.%, подано у табл. 4.

Таблиця 4

**Властивості базальтопластиків на основі поліпропілену та апретованих базальтових волокон**

Властивості	Кількість апрету, мас.%	
	0,00	1,50
Показник текучості розплаву, г/10 хв	2,00	3,36
Міцність при розтязі, Мпа	40,1	60,7
Відносне видовження при розриві, %	92	98
Ударна в'язкість за Шарпі, на зразках без надрізу, кДж/м <sup>2</sup>	43,8	46,0
Усадка, %	1,25	1,21

Аналіз даних, поданих у табл. 4, показує, що армування поліпропілену базальтовими волокнами, які були апретовані ПАГ-карбонатом, дало змогу одержати композити з поліпшеними реологічними властивостями, високими міцністю та відносним видовженням під час розтягу.

Таке зростання фізико-механічних властивостей ймовірно пояснюється тим, що на поверхні модифікованих волокон зростає кількість полярних груп, що призводить до посилення дипольної та ван-дер-ваальсової взаємодії між апретом та полімерною матрицею.

### Висновки

Проведено дослідження можливості використання як апрети базальтового волокна некомерційних солей полідиетилен-аміногуанідинів та комерційного полігекса-метиленгуанідингідрохлориду.

Показано, що для оброблення поверхні активованих базальтових волокон, досліджені реакційно-активні речовини потрібно застосовувати у кількості 1,5 мас. %.

По здатності зменшувати крайовий кут змочування та збільшувати адгезійну міцність у системі “поліпропілен–базальтове волокно” некомерційні полідиетиленаміногуанідини можна розташувати у ряд: ПАГ-фосфат < ПАГ-гідрохлорид < ПАГ-карбонат.

Встановлено, що система “поліпропілен–базальтове волокно”, при вмісті базальтового волокна 30 %, має оптимальні реологічні та технічні властивості у разі застосування як апрету ПАГ-карбонату.

### References

1. Kats G. S., Milevski D. V. *Napolniteli dlya polimernykh kompozitsionnykh materialov; Spravochnoye posobiye*. Moskva : Khimiya, 1981. 736 s.
2. Petukhova Ye. S. *Vybor perspektivnogo polietilena marki PE-100 i napravleniya yego pererabotki* : Molodoy

uchonnyy: *materialy III mezhdunar. nauch. konf.* Moskva, 2014. S. 81–83.

3. *Rulonnyy izolyatsionnyy material na osnove bazal'tovoy tkani i termoplastichnoy matrity* / T. P. Goncharova i dr. *Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2006. № 4 (16). Vyp. 1. S. 29-31

4. Perepelkin K. Ye. *Armiruyushchiye volokna i voloknistyye polimernyye kompozity*. SPb.: NOT, 2015. 380 s.

5. Artemenko S. E. *Polymer Composite Materials Made From Carbon, Basalt, And Glass Fibers. Structure and Properties*. *Fiber Chemistry*. 2003. 35(3). P. 226–229.

6. NeyZoLin. *Tekhnologicheskiye i ekspluatatsionnyye svoystva nanomodifi-tsirovannogo polietilena* : dis. ... kan. tekhn. nauk: 05.17.06. Moskva, 2017. 163 s.

7. Bednár M., Hájek M. *Hitzeschutztexilien ausneuartigen Basalt-Filamentgarnen*. *Technische Textilien*. 2000. № 43. P. 252–254.

8. Militky J. K., Vladimir K. *Ultimate Mechanical Properties of Basalt Filaments*. *Textile Research Journal*. 1996. 66 (4). P. 225–229.

9. Piyush S. *An introduction to basalt rock fiber and comparative analysis of engineering properties of BRF and other natural composites*. *IJRASET*. 2016. vol. 4. Issue 1. P. 141–148.

10. Sergeev E. A. *Basalt Fibers - A Reinforcing Filler for Composites*. *Power Metallurgy and Metal Ceramics*. 1994. 33(9-10). P. 555–557.

11. Medvedyev O.T. *The Outlook for the use of basalt continuous fibers for composite reinforcement*. *International SAMPE Symposium and Exhibition*. 2004. 49. P. 2299–2303.

12. *Ekhnologiya polucheniya kompozitsionnykh materialov na osnove armirovannykh polimerov: ucheb. posobiye* / Kravchenko T. P. i dr. Moskva. RKHTUim. D. I. Mendeleyeva. 2013. 80 s.

13. *Reinforced plastics*. Ref. / Bunakov V. A. et al. Moscow: ed. MAI, 1997. 404 s.

14. Trostyanskaya Ye. B. *Heat resistance of structural plastics*. Moscow: Chemistry, 1980. 250 p.

15. *Opredeleniye krayevogo ugla smachivaniya steklyannogo volokna* / YU. A. Meytin i dr. *Plasticheskiye massy*. 1973. № 3. S. 75–77 s.

*П. І. Баштаник, М. М. Терещук, К. В. Янова*

**P. I. Bashtanyk, M. M. Tereshchuk, K. V. Yanova**  
Ukrainian State University of Chemical Technology

**RESEARCH OF THE INFLUENCE OF MODIFIED POLYETHYLENEAMINOGUANIDINE  
DERIVATIVES ON COMPOSITES PROPERTIES ON POLYPROPYLENE BASED**

The properties of the filled polymer compositions largely depend on the nature and surface properties of the fillers- basalt fiber. The possibility of modifying the surface of the basalt fiber with commercial polyhexamethyleneguanidinehydrochloride and non-commercial polydiethyleneaminoguanidine – appretes, were demonstrated for the first time. Dependency of the wetting angle and adhesive strength on the type of appretes was established. The influence of apprete polydiethyleneaminoguanidine carbonate on the mechanical and thermophysical properties of basalt plastics based on propylene was evaluated.

**Key words:** composite materials, polypropylene, fillers, apprete, basalt fibers, modification, adhesion.