

УДК 678.027.74; 678.742.3; 678.046.3; 661.882

П.І. Баштаник, М.Я. Кузьменко, С.М. Кузьменко, В.П. Кіндрич

ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТУ НА ОСНОВІ ПОЛІПРОПІЛЕНУ, НАПОВНЕНОГО АПРЕТОВАНИМ КАРБОНАТОМ КАЛЬЦІЮ

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

Виконані дослідження з модифікації карбонату кальцію, що використовується для наповнення поліпропілену. Вивчено вплив титановмісного апрету та його природи на підвищення фізико-механічних властивостей наповнених крейдою композиційних матеріалів на основі поліпропілену. В якості апретів для наповнювача використані продукти різного ступеня заміщення бутоксигруп в тетрабутоксититані на стеаринову або акрилову кислоти. Установлено оптимальний ступінь наповнення композиту карбонатом кальцію – 20 мас.%. Досліджено властивості композиційних матеріалів, отриманих з використанням крейди різної вологості. Одержано композиційні матеріали конструкційного призначення на основі поліпропілену з підвищеними фізико-механічними властивостями. Досягнення таких показників обумовлено, в основному, за рахунок зниження частки деструктивних процесів у поліпропіленовій матриці, які мають місце в процесі лиття під тиском, а також формуванням у наповненому композиційному матеріалі додаткової сітки координаційних зв'язків між атомом титану, продуктами деструкції поліпропілену та киснем карбонату кальцію, що посилює адгезійну взаємодію поліпропіленової матриці з наповнювачем і гарантує таким матеріалам і деталям більш високі механічні властивості та пролонговану роботу в умовах більш вищих зовнішніх навантажень. Такі композити можуть бути застосовані у багатьох галузях народного господарства: машинобудуванні, приладобудуванні.

Ключові слова: поліпропілен, апрет, тетрабутоксититан, акрилова кислота, стеаринова кислота, композит.

Вступ

Введення наповнювачів у полімерні матеріали є одним з поширених напрямів покращення властивостей одержаних композитів, а також зменшення їх собівартості [1]. В останньому випадку частіше всього використовують найбільш доступні дисперсні наповнювачі мінерального походження [2]. Зараз приваблюють все більшу увагу композиційні матеріали на основі поліпропілену, що обумовлено наявністю його промислового виробництва і очікуванням позитивного підвищення експлуатаційних характеристик і розширенням областей застосування у різноманітних деталях, конструкціях, приладах [3].

Однак, в залежності від природи поверхні наповнювача, його міцності, дисперсності і кількості у композиційному матеріалі виникають проблеми в технології отримання деталей з таких композицій. Текучість їх падає, що не дає можливість отримувати максимального ефекту

від введення наповнювача. Чим більше диспергований наповнювач, тим в меншій кількості вдається його ввести у композиційний матеріал і тим менше спостерігається вплив неорганічного компоненту на підвищення його властивостей. Крім того, якщо на межі «поверхня наповнювача – полімерна матриця» відсутні реакції хімічної взаємодії з утворенням хімічного зв'язку між ними, а реалізуються тільки сили фізичних взаємодій різного типу, то такі композиційні матеріали будуть відрізнятися нижчими фізико-механічними показниками.

Для посилення взаємодії на межі розподілу фаз «полімерна матриця – наповнювач», підвищення текучості полімерної композиції на стадії лиття під тиском, а також для підвищення коефіцієнта наповнення використовують апрати різної структури. Серед них, зокрема, відомо використання продуктів переетерифікації тетрабутоксититану насиченими або ненасиченими аліфатичними кислотами [4,5].

Однак, така інформація носить патентний, загальний характер і не розкриває питання впливу структури використаного титанорганічного апрету на зміну фізико-механічних властивостей композиційних матеріалів на основі поліпропілену.

Раніше [6] були виконані дослідження з наповнення поліпропілену гідроксидом алюмінію, попередньо апретованим продуктами переетерифікації тетрабутоксититану (ТБТ) – окремим стеариноюю і акриловою кислотами при різному ступені заміщення бутоксигруп в ТБТ на відповідні залишки монокарбонових кислот і показана доцільність такого попереднього апретування наповнювача. При цьому вдалось підвищити міцносні характеристики композиційного матеріалу: міцність при розтязі – до 50,0 МПа та ударну в'язкість за Шарпі – до 60,2 кДж/м² проти аналогічних показників з цим же наповнювачем, але попередньо не обробленим апретами, на рівні 40,7 МПа та 44,9 кДж/м² відповідно.

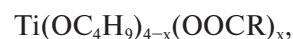
З цієї точки зору, а також у продовження початих робіт, безперечно цікавість мала розробка композиційних матеріалів на основі поліпропілену, наповнених більш доступним і менш дефіцитним мінеральним дисперсним наповнювачем – карбонатом кальцію, з використанням в якості апретів тих самих сполук, що і в роботі [6].

Експериментальна частина

У якості вихідної полімерної матриці для отримання композиційних матеріалів використовували поліпропілен марки 21030 з показником текучості розплаву 2,13 г/10 хв і міцністю при розтязі 40,7 МПа, ударною в'язкістю за Шарпі 44,9 кДж/м². Це кристалічний термопласт підвищеної жорсткості, стійкий до динамічних навантажень.

У якості наповнювача використовували карбонат кальцію (крейду) з дисперсністю ≤40 мкм, вологістю 1,8 мас.%, який широко використовують у будівництві як наповнювач для фарб, замазок та ін. Такий наповнювач є екологічно безпечним для людини, не виділяє шкідливих речовин при нагріві до 300°C, не має тенденції до міграції з композиційного матеріалу у навколишнє середовище.

У якості апретів для наповнювача – карбонату кальцію – використовували індивідуальні продукти переетерифікації ТБТ акриловою або стеариноюю кислотою при різному ступені заміщення бутоксигруп біля атома титану на акрилатацилоксильні або стеаратацилоксильні загальної формули:



де R – залишок акрилової або стеариноюю кислоти: $x=4\div 1$.

Для цього при синтезі у відповідному співвідношенні в реакторі зі зворотним холодильником при 115°C прогрівали протягом 1 години суміш ТБТ з акриловою або стеариноюю кислотою. Потім реактор охолоджували до температури 20÷30°C, розчиняли бутанолом реакційну масу до концентрації 5 % по масі, і такий розчин використовували у якості апрету.

Обробку наповнювача апретом виконували аналогічно методиці, описаній у роботі [6]. Кількість апрету змінювали від 0,00 до 1,00 мас.% від маси наповнювача, варіюючи через кожні 0,25 мас.%. При цьому, ініціатори радикального типу у розчин не вводили.

Гомогенізацію композиційних матеріалів на основі поліпропілену та карбонату кальцію проводили з використанням черв'ячно-дискового екструдера ЕД-2,2, а виготовлення дослідних зразків – на литтєвій машині Kuassy 25×32/1 при температурі 210÷230°C по зонах циліндру.

Фізико-механічні властивості отриманих експериментальних зразків матеріалів визначали згідно з діючими стандартами для пластмас через 48 год після їх виготовлення.

Результати та їх обговорення

Спочатку, з використанням карбонату кальцію з вологістю 1,8 мас.% (виробника) було розглянуто вплив ступеня наповнення поліпропілену на фізико-механічні властивості отриманих композиційних матеріалів. У табл. 1 наведено характеристики отриманих дослідних зразків.

Як видно з експериментальних даних, наведених у табл. 1, найвищими показниками фізико-механічних властивостей характеризується композиційний матеріал зі ступенем наповнен-

Таблиця 1

Вплив ступеня наповнення карбонатом кальцію на властивості композиту на основі поліпропілену

Властивості	Ступінь наповнення, мас.%			
	0	10	20	30
Показник текучості розплаву, г/10 хв	2,13	2,30	2,88	2,87
Густина, кг/м ³	872	935	948	1043
Міцність при розтязі, МПа	40,7	47,9	60,8	57,9
Відносне видовження при розриві, %	110	136	130	130
Ударна в'язкість за Шарпі, кДж/м ²	44,9	45,3	45,9	45,6

ня поліпропілену карбонатом кальцію 20 мас.%. Оскільки карбонат кальцію не має на поверхні часток функціональних груп з рухомим атомом водню у структурі і не здатний вступати у хімічні реакції з бутоксильними групами атому титану в апреті, то взаємодія поліпропілену з наповнювачем може проявлятися за рахунок фізичних зв'язків, а також за рахунок механічних зачеплень з ним у порах і капілярах. Присутність вологи в наповнювачі, в кількості, більшій за допустиму, буде провокувати додатково побічні реакції деструкції і пороутворення, що в обох випадках буде призводити до зменшення міцнісних характеристик композиційного матеріалу, за рахунок зменшення активного перетину зразка, який протидіє діючим зовнішнім розривним та ударним навантаженням. Для виявлення цього, крейду додатково сушили до вологості 0,0 мас.%, або зволожували до 4,0 і 6,0 мас.%. Властивості композиційних матеріалів, отриманих з використанням крейди різної вологості, наведені в табл. 2.

Аналізуючи основні механічні показники (міцність при розтязі, ударна в'язкість за Шарпі) одержаних зразків композиційного матеріалу, бачимо, що найбільш високі характеристики мають композити, що наповнені 20 мас.% карбонату кальцію з вологістю 1,8 мас.% (тобто з вологістю наповнювача від виробника). З підвищенням у карбонаті кальцію вмісту вологи до 4,0 і до 6,0 мас.% міцність композитів різко зменшується. У подальшому, всі експерименти з використанням апретів з оптимізації витрат апрету і

дослідження впливу його структури на властивості одержаних композиційних матеріалів на основі поліпропілену, наповненого карбонатом кальцію, здійснювали при концентрації наповнювача 20 мас.%, і його вологості – 1,8 мас.%. Структурні формули використаних апретів наведені у табл. 3.

На рис. 1–4 наочно показані графічні залежності міцності при розтязі та ударній в'язкості за Шарпі для композитів на основі поліпропілену і карбонату кальцію від кількості апрету на наповнювачі та його природи. В якості апрету використовували 2 ряди сполук формули

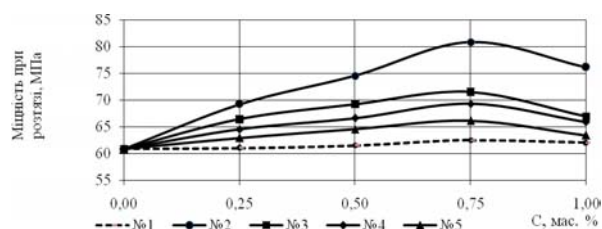


Рис. 1. Залежність міцності при розтязі від кількості апрету у композиті ряду загальної формули $(H_9C_4O)_{4-x}Ti(OOCCH=CH_2)_x$. Номер кривої відповідає номеру апрету з табл. 3

З наведених даних (рис. 1–2) видно, що при використанні в якості апрету сполук ряду $(H_9C_4O)_{4-x}Ti(OOCCH=CH_2)_x$ найкращі показники механічних властивостей – міцності при розтязі (80,8 МПа) та ударної в'язкості за Шарпі

Таблиця 2

Вплив вмісту вологи у наповнювачі на властивості композиту на основі поліпропілену, наповненого карбонатом кальцію (ступінь наповнення 20 мас.%)

Властивості	Вміст вологи, %			
	0,0	1,8	4,0	6,0
Показник текучості розтопу, г/10 хв	2,80	2,88	2,66	2,58
Густина, кг/м ³	940	948	966	992
Міцність при розтязі, МПа	57,5	60,8	58,6	54,2
Відносне видовження при розриві, %	129	130	138	138
Ударна в'язкість за Шарпі, кДж/м ²	44,7	45,9	45,2	43,5

Таблиця 3

Структурні формули похідних бутоксильних етерів ортотитанової кислоти, які використовували в якості апретів для наповнювача – карбонату кальцію

№ сполуки	Ряд № 1, загальної формули $(H_9C_4O)_{4-x}Ti(OOCCH=CH_2)_x$	№ сполуки	Ряд № 2, загальної формули $(H_9C_4O)_{4-y}Ti(OOCC_{17}H_{35})_y$
1	$Ti(OC_4H_9)_4$		
2	$(H_9C_4O)_3Ti(OOCCH=CH_2)$	6	$(H_9C_4O)_3Ti(OOCC_{17}H_{35})$
3	$(H_9C_4O)_2Ti(OOCCH=CH_2)_2$	7	$(H_9C_4O)_2Ti(OOCC_{17}H_{35})_2$
4	$(H_9C_4O)Ti(OOCCH=CH_2)_3$	8	$(H_9C_4O)Ti(OOCC_{17}H_{35})_3$
5	$Ti(OOCCH=CH_2)_4$	9	$Ti(OOCC_{17}H_{35})_4$

(51,0 кДж/м²) досягнуті при апретуванні карбонату кальцію моно(акрилатацилокси)три(бутоксид)титаном.

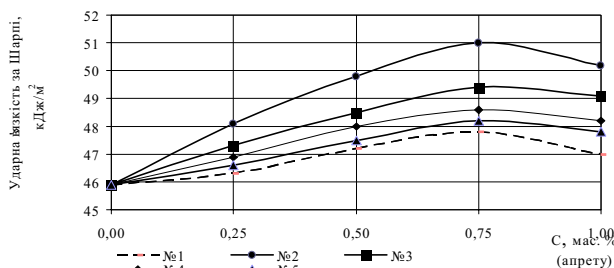


Рис. 2. Залежність величини ударної в'язкості за Шарпі від кількості апрету в композиції загальної формули $(H_9C_4O)_{4-x}Ti(OOCCN=CH_2)_x$. Номер кривої відповідає номеру апрету з табл. 3

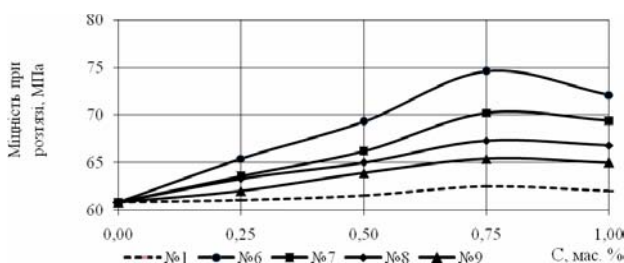


Рис. 3. Залежність міцності при розтягні від кількості апрету у композиті ряду формули $(H_9C_4O)_{4-y}Ti(OOCC_{17}H_{35})_y$. Номер кривої відповідає номеру апрету з табл. 3

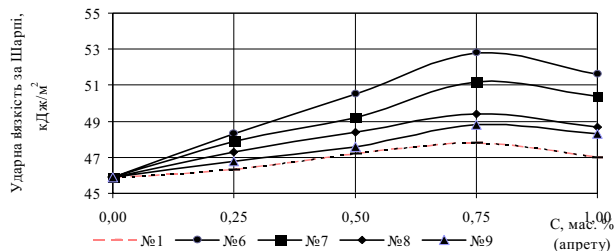
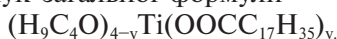


Рис. 4. Залежність величини ударної в'язкості за Шарпі від кількості апрету у композиті загальної формули $(H_9C_4O)_{4-y}Ti(OOCC_{17}H_{35})_y$. Номер кривої відповідає номеру апрету з табл. 3

На рис. 3–4 наведені залежності міцності композитів на розтяг і ударну в'язкість за Шарпі в залежності від кількості та природи використаного наповнювач апрету вже другого ряду сполук загальної формули



Аналізуючи графічні дані, зображені на рисунках 3–4, можемо констатувати, що найкращі показники механічних властивостей композитів, одержаних при апретуванні карбонату кальцію ряду сполук загальної формули $(H_9C_4O)_{4-y}Ti(OOCC_{17}H_{35})_y$, спостерігаються при використанні моно(стеаратацилокси)три(буток-

си)титану. При цьому досягнуто значення міцності при розтязі – 74,6 МПа та ударної в'язкості за Шарпі – 52,8 кДж/м².

Досягнення таких показників можна пояснити як за рахунок зменшення окиснювальних процесів в поліпропіленовій матриці при литті при використанні в якості апрету вищенаведених сполук титану, які діють і як антиоксиданти, так і за рахунок формування в композиційному матеріалі додаткових фізичних взаємодій між атомами титану або продуктами гідролізу апретів (в яких можливе формування більш жорстких і поляризованих титаноксанових зв'язків типу внутрішньомолекулярноциклізованих і/або драбинчастих), як з наповнювачем, так і з продуктами окиснення поліпропілену.

Висновки

Таким чином, досліджено вплив наповнення поліпропілену карбонатом кальцію на властивості композиційного матеріалу. Встановлено оптимальний ступінь наповнення композиту карбонатом кальцію – 20 мас. %.

Вивчено вплив титанорганічного апрету та його природи на підвищення міцнісних властивостей наповнених крейдою композиційних матеріалів на основі поліпропілену.

Встановлено, що оптимальний вміст апрету на наповнювачі досягає 0,75 мас. % (для всіх рядів апретів). Знайдено, що найкращим апретом для карбонату кальцію є моно(акрилатацилокси)три(бутоксид)титан, при апретуванні крейди яким одержали найвищі механічні властивості композиту у порівнянні з іншими апретами (міцність при розтязі – 80,8 МПа і ударна в'язкість за Шарпі – 51,0 кДж/м²).

Апретування карбонату кальцію дозволило одержати сучасні композити на основі поліпропілену, які мають високі експлуатаційні властивості. Такі композити можуть бути застосовані у багатьох галузях народного господарства: машинобудуванні, приладобудуванні.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Микуленок И.О. Классификация термопластичных композиционных материалов и их наполнителей // Пластические массы. – 2012. – № 9. – С.29-38.
2. Кац Г.С. Наполнители для полимерных композиционных материалов: спав. пособие / Г.С. Кац, Д.В. Милевский; под. общ. ред. П. И. Бабаевского. – М.: Химия, 1981. – 836 с.
3. Сироткин Е.Е. Композиционные материалы на основе полипропилена // Пластические массы. – 1997. – № 2. – С.27.
4. Пат. США, кл. 260/40R, C08K 9/04. Alkoxy titanate salts useful as coupling agents / Monte Salvatore J., Sugerman Gerald; Kenrich Petrochemicals, Inc. – № 4094853; Заявл.

15.05.1975, № 577922; Опубл. 13.06.78.

5. Пат. 221568 Япония. МКИ: С07F7/28, С08K5/56 (РЖХим. 14Н186П.1988). Титанорганические соединения и агент для обработки поверхности, включающей его в качестве активного компонента // Сато Масаюки, Кобаяси Нориюки, Аидзава Мамору, Ниппон Сода. Заявка 62 – 89690 Яп. Заявл. 1.10.85 № 60 – 221568. Опубл. 24.04.87.

6. Дослідження властивостей полімерних матеріалів на основі поліпропілену, наповненого гідроксидом алюмінію / Баштаник П.І., Кузьменко М.Я., Кузьменко С.М., Головань А.Г. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2015. – Т.6 (104). – С.25-31.

Надійшла до редакції 12.09.2016

PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON POLYPROPYLENE FILLED WITH CALCIUM CARBONATE

P.I. Bashtanyk, M.Ya. Kuzmenko, S.M. Kuzmenko, V.P. Kyndrych

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

The paper reports the results of the studies on the modification of calcium carbonate, which is used to fill polypropylene. We ascertained the influence of titanium-ferrous impregnation and its nature on the improvement of physical-mechanical properties of composite materials on the basis of polypropylene filled with a chalk. The products of different degree of the substitution of butoxi groups in tetra butoxi titanium with stearic or acrylic acids were used as the coupling agents for filler. An optimal degree of composite filling with calcium carbonate is stated to be 20% wt. The properties of the composite materials obtained with the use of chalk of different humidity are investigated. The composite materials of structural purpose on the basis of polypropylene with improved physical and mechanical properties have been obtained. These characteristics have been achieved mainly due to reducing the share of destructive processes in a polypropylene matrix taking place in the molding process and shaping in the filled composite material with additional mesh coordination bonds between the titanium atom, the degradation products of polypropylene and oxygen of calcium carbonate, which increases the adhesion interaction between the polypropylene matrix and the filler and ensures high mechanical properties and prolonged work of such materials under the conditions of higher external loads. These composites can be applied in many branches of industry, including machine building and instrument making.

Keywords: polypropylene; impregnation; tetra butoxi titanium; acrylic acid; stearic acid; composite.

REFERENCES

1. Mikulenas I.A. Klassifikatsiya termoplasticheskikh kompozitsionnykh materialov i ikh napolnitelei [Classification of thermoplastic composite materials and fillers]. *Plasticheskie Massy*, 2012, no. 9, pp. 29-38. (in Russian).

2. Katz G.S., *Napolniteli dlya polimernykh kompozitsionnykh materialov* [Fillers for polymer composites]. Khimiya, Moscow, 1981. 736 p. (in Russian).

3. Sirotkin E.E. Kompozitsionnye materialy na osnove polipropilena [Composite materials on the basis of polypropylene]. *Plasticheskie Massy*, 1997, no. 2, pp. 27. (in Russian).

4. Monte S.J., Sugerman G., *Alkoxy titanate salts useful as coupling agents*. Patent US, no. 4094853, 1978.

5. Masayuki S., Norniuki K., Mamoru A., *Technological compound and an agent for surface treatment, comprising its as active component*. Patent JP, no. 221568, 1987.

6. Bashtannik P.I., Kuzmenko N.I., Kuzmenko S.M., Golovan A.G. Doslidzhennia vlastyvostei polimernykh materialiv na osnovi polipropilenu, napovnenogo gidroksydom alyuminiyu [Study of properties of polymer materials based on polypropylene filled with aluminium hydroxide]. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2015, vol. 6, pp. 25-31. (in Ukrainian).