



**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА
С ХИМИЧЕСКИ-МОДИФИЦИРОВАННЫМ БАЗАЛЬТОВЫМ ВОЛОКНОМ**

С. Н. Данилова, А. А. Охлопкова, С. А. Слепцова

*Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова, E-mail: dbsksnsdjyj@mail.ru,
ул. Кулаковского 48, г. Якутск 677007, Республика Саха (Якутия), Россия*

Рассмотрены проблемы создания высокопрочных композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, армированного базальтовым волокном. Использовано органомодифицированное базальтовое волокно с применением аппрета и поверхностно-активного вещества. Волокна вводили в полимерную матрицу в концентрации 0,5, 1, и 2 мас. %. Методом сканирующей электронной микроскопии обнаружено, что идет улучшение межфазного взаимодействия между компонентами полимерного композиционного материала.

Полимерный композиционный материал, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, базальтовое волокно, адгезия, межфазное взаимодействие, физико-механические свойства, сканирующий электронный микроскоп

**COMPOSITE MATERIALS BASED ON ULTRAHIGH-MOLECULAR POLYETHYLENE
WITH CHEMICALLY MODIFIED BASALT FIBER**

S. N. Danilova, A. A. Okhlopkova, and S. A. Sleptsova

*Ammosov North-Eastern Federal University, E-mail: dsn.sakhayana@mail.ru,
ul. Kulakovskogo 48, Yakutsk 677007, Republic of Sakha (Yakutia), Russia*

The problems of creating high-strength composite materials based on ultrahigh-molecular polyethylene reinforced with basalt fiber are considered. In this work, organically modified basalt fiber was used applying a coupling agent and a surfactant. The fiber was introduced into the polymer matrix in concentration of 0.5, 1 and 2 wt. %. The method of scanning electron microscopy revealed an improvement in the interphase interaction between the components of polymer composite material.

Polymer composite material, ultrahigh-molecular polyethylene, basalt fiber, adhesion, interphase interaction, physicommechanical properties, scanning electron microscope

Свойства полимерных композиционных материалов (ПКМ) зависят не только от размеров, формы и природы наполнителя, но и от их химического состава и строения. Это связано с тем, что природа взаимодействия между наполнителем и полимерной матрицей в композитах, представляющих собой гетерогенную многокомпонентную систему, существенно влияет на весь комплекс свойств [1]. Химическая и структурная неоднородность, возникающая в результате воздействия границы раздела на процесс синтеза полимера и его структурообразование, вносит вклад в механические свойства ПКМ [2]. С целью улучшения адгезии на межфазной границе и ее стабильности при эксплуатации, обычно повышают сродство компонентов ПКМ путем введения функциональных групп на границе раздела фаз “полимер – наполнитель”. Известно [3], что поверхностная обработка вводимого наполнителя поверхностно-активными веществами (ПАВ) или различными промодутерами адгезии (аппреты) часто используется для модификации

межфазного слоя в частично наполненных полимерах. В работе [4] показано, что сильное межфазное взаимодействие между полимерной матрицей и волокном-наполнителем способствует повышению прочности материала, а слабое — ударной прочности. Разрабатываемые армированные материалы можно использовать в узлах трения техники в качестве подшипников, подшипников скольжения, опоры скольжения и поршневых колец. Кроме этого, такие композиты можно использовать как уплотнительные кольца, упорные шайбы и манжеты.

В качестве полимерной матрицы ПКМ выбран сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) марки GUR 4130 (Selanese, Китай) с молекулярной массой $6.8 \cdot 10^6$ г/моль, так как обладает низким коэффициентом трения, повышенной прочностью, стойкостью к растрескиванию, химической инертностью и высокой морозостойкостью. В качестве наполнителя использовано базальтовое волокно (БВ), изготавливаемое по ГОСТу ISO 1889-203, со средним диаметром волокон 13–20 мкм и линейной плотностью $\rho = 2.71$ г/см³. Сначала БВ измельчали с помощью режущей мельницы PULVERISETTE-15 (FRITSCH, Германия), что способствовало получению волокон со средней длиной 100–120 мкм. Совмещение компонентов ПКМ проводили в лопастном смесителе со скоростью вращения ротора 1200 об/мин в сухом виде. Образцы для испытаний получали методом горячего прессования при температуре 175 °С и давлении 10 МПа в течение 20 мин.

В данной работе исследованы различные способы модификации поверхности БВ, а именно, обработка аппретом и ПАВ. В качестве поверхностно-активного вещества использовали цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), который относится к катионным ПАВ класса четвертичных аммониевых соединений. Принцип действия ПАВ заключается в том, что его полярная группа преимущественно адсорбируется на поверхности наполнителя, а алифатический хвост уменьшает поверхностную энергию. Уменьшение поверхностного натяжения приводит к снижению агрегации наполнителя, более однородному распределению в полимерной матрице и улучшению механических свойств ПКМ [5, 6]. В [7] при изучении влияния pH, добавок карбамида и бромид натрия в растворы ПАВ установлено, что в области средних концентраций ПАВ ($\sim 10^{-5}$ М) добавление мочевины вызывает увеличение адсорбционной способности цетилтриметиламмоний бромид на межфазной поверхности раствор–БВ. Таким образом готовили 250 мл раствора ЦТАБ в дистиллированной воде с концентрацией 10^{-5} М, при добавлении мочевины (0.1 М). Базальтовое волокно обрабатывали в течение 24 ч при периодическом перемешивании магнитной мешалкой, потом высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Силаны с различными функциональными группами успешно используются для обработки волокнистых наполнителей в ПКМ [3]. Для обработки поверхности БВ использовали водный 1 %-й раствор γ -аминопропилтриэтоксисилана (силан А 1100), подкисленный уксусной кислотой. При этом силиановая пленка образуется в результате реакции конденсации на поверхности наполнителя по схеме, изображенной на рис. 1.

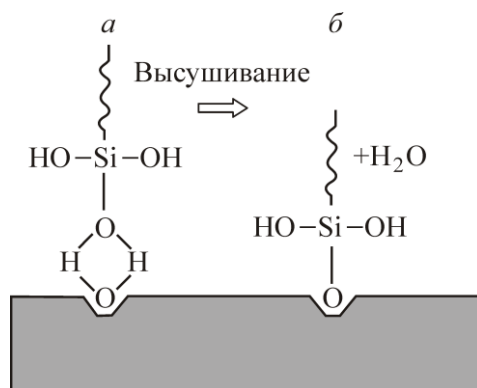


Рис. 1. Образование водородной связи на поверхности БВ (а) и ковалентной связи с выделением воды (б) после высушивания

Видно, что силан, вытесняя воду, образует пленку на поверхности волокна за счет водоодных связей. При высушивании идет реакция поликонденсации между силаном и поверхностью волокна. В результате этих реакций силановые связующие агенты модифицируют границу раздела, улучшая межфазное взаимодействие в системе “полимер – волокно” [8].

Физико-механические свойства полимерных композиционных материалов исследовали на разрывной машине Autograph AGS-J (Shumadzu, Япония) по ГОСТ 11262 при скорости движения подвижных захватов 50 мм/мин (количество образцов на испытание 6–8). Напряжение на сжатие определяли согласно ГОСТ 4651 при 25 °С. Результаты исследований физико-механических характеристик сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полимерных композиционных материалов приведены в табл. 1, где ε_p — относительное удлинение при разрыве; σ_p — предел прочности при растяжении; E_p — модуль упругости; нБВ — немодифицированное базальтовое волокно; сБВ — базальтовое волокно, модифицированное раствором силана; цБВ — базальтовое волокно, модифицированное раствором цетилтриметиламмоний бромида с мочевиной.

ТАБЛИЦА 1. Физико-механические свойства СВМПЭ и ПКМ

Композит	ε_p , %	σ_p , МПа	E_p , МПа
Исходный СВМПЭ	372 ± 17	34 ± 1	600 ± 25
СВМПЭ + 0.5 мас.% нБВ	388 ± 30	35 ± 2	529 ± 40
СВМПЭ + 1 мас.% нБВ	387 ± 18	36 ± 3	578 ± 51
СВМПЭ + 2 мас.% нБВ	362 ± 12	39 ± 2	643 ± 62
СВМПЭ + 0.5 мас.% сБВ	332 ± 16	41 ± 1	727 ± 20
СВМПЭ + 1 мас.% сБВ	322 ± 22	41 ± 2	664 ± 50
СВМПЭ + 2 мас.% сБВ	330 ± 12	40 ± 2	718 ± 59
СВМПЭ + 0.5 мас.% цБВ	327 ± 16	39 ± 1	739 ± 54
СВМПЭ + 1 мас.% цБВ	339 ± 14	40 ± 1	783 ± 51
СВМПЭ + 2 мас.% цБВ	337 ± 15	39 ± 1	746 ± 44

Физико-механические характеристики полимерных композиционных материалов показали, что введение модифицированных волокон в сверхвысокомолекулярный полиэтилен приводит к повышению предела прочности при растяжении и модуля упругости по сравнению с исходным полимером, а введение в сверхвысокомолекулярный полиэтилен базальтового волокна, предварительно модифицированного раствором силана, — к повышению предела прочности при растяжении и модуля упругости на 21 % относительно полимерной матрицы. Наполнение сверхвысокомолекулярного полиэтилена волокном, обработанным раствором ПАВ, способствует получению более жестких материалов с модулем упругости на 22 % больше, чем у полимерного композиционного материала, содержащего немодифицированное базальтовое волокно, а по сравнению с ненаполненным сверхвысокомолекулярным полиэтиленом — на 30 %. Рост модуля упругости при растяжении полимерного композиционного материала, модифицированного ПАВ, объясняется повышением межфибрилярного связывания макромолекул сверхвысокомолекулярного полиэтилена. В обоих случаях наблюдается снижение эластичности композитов, что обусловлено усилением межфазного сцепления между компонентами ПКМ.

Предварительная химическая модификация поверхности БВ приводит к повышению значений прочности при сжатии ПКМ (табл. 2). Выявлено, что напряжение при сжатии ПКМ при относительной деформации 10 % у композитов с органомодифицированным БВ монотонно увеличивается примерно до 25 % с повышением содержания БВ, что может быть связано с улучшением адгезионной прочности между волокном и полимером.

Для оценки влияния способа модификации на адгезионное взаимодействие сверхвысокомолекулярного полиэтилена и базальтового волокна исследованы места разрыва ПКМ на границе раздела фаз. Структурные исследования проведены на растровом электронном микроскопе JSM-7800FX (JEOL, Япония) с приставкой “X-max 20” (Oxford Instruments, США).

ТАБЛИЦА 2. Результаты исследований на прочность при сжатии ПКМ в зависимости от содержания наполнителя

Содержание БВ, %	$\sigma_{сд2.5\%}$, МПа			$\sigma_{сд10\%}$, МПа		
	нБВ	сБВ	цБВ	нБВ	сБВ	цБВ
0	5.3			18.3		
1	4.8	6.0	5.3	18.4	19.0	18.4
2	4.9	6.3	7.1	18.6	19.1	19.4
5	6.7	8.0	7.5	19.1	20.9	20.0
10	6.5	5.3	7.8	19.7	21.1	20.9
20	5.7	6.3	5.5	20.1	23.3	22.7

Примечание. $\sigma_{сд}$ — напряжение при сжатии при установленной относительной деформации.

На рис. 2 видно, что в случае полимерного композиционного материала с немодифицированным волокном не наблюдается адгезионного взаимодействия между фазами в системе “полимер–волокно”. Данное явление объясняет незначительное улучшение физико-механических характеристик ПКМ, что вызвано отслоением полимера с поверхности наполнителя при приложении внешних нагрузок. При использовании химически модифицированных базальтовых волокон в композите обнаружено, что сверхвысокомолекулярный полиэтилен “прилипает” к наполнителю (рис. 2б, в), т. е. смачивает поверхность БВ.

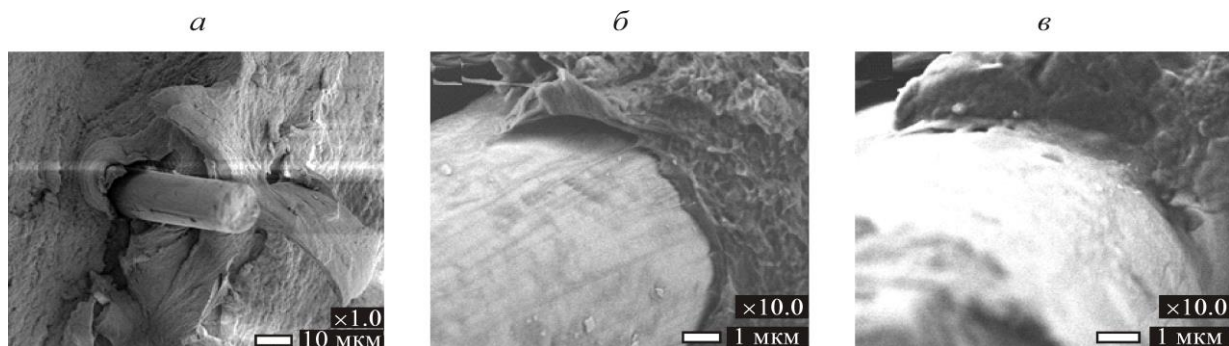


Рис. 2. Микрофотография мест разрыва ПКМ на основе СВМПЭ, наполненных 2 % БВ: а — немодифицированным ($\times 1\,000$); б — модифицированным ЦТАБ с мочевиной ($\times 10\,000$); в — модифицированным силаном ($\times 10\,000$)

ВЫВОДЫ

Установлено, что химическая модификация поверхности волокон растворами ПАВ и силана приводит к повышению прочности и модуля упругости материала. Предел прочности при растяжении у полимерных композиционных материалов, наполненных модифицированным базальтовым волокном, увеличивается на 22 % относительно исходного полимера. Модуль упругости повышается на 30 % у композита сверхвысокомолекулярный полиэтилен / поверхностно-активное вещество / базальтовое волокно по сравнению с ненаполненным сверхвысокомолекулярным полиэтиленом. Структурные исследования мест разрыва полимерных композиционных материалов, проведенные с использованием электронной микроскопии, свидетельствуют о том, что предварительная обработка поверхности базальтовым волокном способствует смачиванию поверхности наполнителя полимерной матрицей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. **Врык М. Т.** Degradation of filled polymers, Moscow, Chemistry Publ., 1989, 192 pp. (in Russian) [Брык М. Т. Деструкция наполненных полимеров. — М.: Химия, 1989. — 192 с.]
2. **Lipatov Yu. S.** Physical Chemistry of Filled Polymers, Moscow, Khimiya Publ., 1977, 304 pp. (in Russian) [Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. — М.: Химия, 1977. — 304 с.]
3. **Demjén Z., Pukánszky B., and Nagy J.** Evaluation of interfacial interaction in polypropylene/surface treated CaCO₃ composites, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1998, vol. 29, no. 3, pp. 323–329.
4. **СНвалун С. Н.** Polymer nanocomposites, Journal Priroda, 2000, vol. 7, pp. 22–30. [Чвалун С. Н. Полимерные нанокомпозиты // Природа. — 2000. — Т. 7. — С. 22–30.]
5. **Fridrihsberg D. A.** Course of colloid chemistry. Leningrad, Chemistry Publ., 1984, 368 pp. (in Russia) [Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. — Л.: Химия, 1984. — 368 с.]
6. **Dányádi L.** Interfacial interactions in fiber reinforced thermoplastic composites, 2009, Available at: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.461.8110&rep=rep1&type=pdf> (accessed 20 June 2019)
7. **Soboleva O. A.** Influence of pH, additives of urea and sodium bromide on wetting heterosis in the system aqueous solution-cetyltrimethylammonium bromide-glass, Moscow University Bulletin, Chemistry, 1999, vol. 40, no. 4. pp. 267–269. [Соболева О. А. Влияние рН, добавок карбамида и бромида натрия на гетерезис смачивания в системе водный раствор-цетилтриметиламмоний бромид-стекло // Вестник Московского университета. Химия. — 1999. — Т. 40. — № 4. — С. 267–269.]
8. **Metin D., Tihminlioğlu F., Balköse D., and Ülkü S.** The effect of interfacial interactions on the mechanical properties of polypropylene/natural zeolite composites, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2004, vol. 35, no. 1, pp. 23–32.