

УДК 541.64:678.78

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОЛОКНО-МАТРИЦА В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА, СТЕКЛЯННЫХ И БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН¹

© 1997 г. А. Н. Зеленецкий*, Ю. А. Горбаткина**, А. М. Куперман**, Э. С. Зеленский**,
О. Н. Пирогов**

* Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70

** Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 28.01.97 г.
Принята в печать 24.04.97 г.

Обработка поверхности стеклянных и базальтовых волокон ацильными производными γ -амино-пропилтриэтилоксисилана и лиофилизация аппретированной поверхности сшитым аморфным атактическим ПП по-разному влияют на адгезионную прочность и вязкость разрушения композитов с ПП-матрицей. Химическое взаимодействие с поверхностью волокна и с матрицей определяют свойства микропластика при раздире. Формирование поверхностного слоя термопротивным связующим (Роливсаном), сочетающим низкую вязкость и хорошую смачиваемость поверхности волокон и ПП и высокие механические показатели образующегося сетчатого полимера, также приводят к увеличению вязкости разрушения микропластиков на основе обоих видов волокон. Оптимальная для достижения максимальных значений вязкости разрушения (повышение в 2.6 раза для стеклянных и в 4 раза для базальтовых волокон) и минимальной пористости (снижается в 3 раза для базальтовых волокон, обработанных Роливсаном) микропластика химическая структура термопротивного полимера, который образуется на поверхности стекла, определяется как у силеновых аппретов, так и у Роливсана количеством нанесенного аппрета и характером его ориентации на поверхности, обеспечивающей максимальное превращение функциональных групп.

Приграничные слои в высокопрочных армированных пластиках в значительной мере определяют такие важные характеристики материалов, как деформацию сдвига, межслоевую прочность и удельную вязкость расслоения [1]. Структура и свойства приграничных слоев особенно важны для композитов на основе термопластичных матриц, например ПЭ и ПП.

В настоящей работе продолжены исследования [2] по совершенствованию структуры промежуточного слоя композитов на основе кремний-содержащих волокон и ПП-матрицы. При этом проводили модификацию силеновых аппретов высшими гомологами жирных кислот с целью регулирования их адсорбции на поверхности волокон и изменения характера взаимодействия компонентов (пропитки волокнистого материала) путем введения активных низкомолекулярных модификаторов: атактического полипропилена или Роливса-

на (мономерно-олигомерной смеси ненасыщенных эфиров). Оценивали влияние этих факторов на прочность границы раздела стекловолокно-ПП-матрица и на удельную вязкость разрушения G_{1c} композитов на основе этих компонентов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве волокнистых материалов в работе использовали алюмомагнийсиликатные жгуты с линейной плотностью 400 текс и нити из базальта с линейной плотностью 100 текс. Стеклянные и базальтовые волокна были покрыты замасливателями, состоящими, в основном, из парафинов, склеивающих и смазывающих веществ, способствующих текстильной переработке волокон. Эти вещества в процессе получения армированных пластиков расплавляются и в значительной мере переходят в состав полимерной матрицы. Следует отметить, что замасливатель, использовавшийся для стеклянных волокон, содержал до 1.5% аппрета- γ -аминопропилтриэтилоксисилана (АПС).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08937).

В серии опытов для уточнения влияния модифицирующего действия винилтриэтилсилана (ВТЭС) на адгезионные свойства ПП-матрицы замасливатель со стекложгута отжигали в муфельной печи при 450°C.

Для модификации поверхности волокон использовали свежеприготовленные силановые аппреты АПС и ВТЭС, содержащие 98.5% основного компонента. Модификацию АПС проводили, добавляя в его раствор в бензоле эквимольное количество олеиновой (ОК) или стеариновой (СК) кислот. Нами установлено, что образующиеся соли хорошо хемосорбируются на поверхности стекловолокна и не препятствуют поликонденсации силанольных групп. Силановые аппреты наносили на поверхность стеклянных и базальтовых волокон из разбавленных 0.1–2%-ных водных (бензольных, гептановых) растворов, пропуская волокна через пропиточную ванну. Стадию поликонденсации аппретов проводили в воздушном термостате в атмосфере насыщенных паров воды при 80°C в течение 30 мин и далее под вакуумом при 160°C – 15 мин для образования амидной связи. Непрореагировавшие исходные вещества отмывали хлороформом.

Атактический ПП наносили на исходные волокна и волокна с модифицированной аминосиланами поверхностью из 1%-ного раствора в гексане. Для его сшивки в раствор добавляли от 5 до 20% перекиси дикумила, реакцию проводили при 170°C в течение 5 мин.

Используемый нами Роливсан марки МВ-1 представлял собой смесь полиэфиров с концевыми реакционноспособными группами [3, 4]; его наносили на волокна из 1–50%-ных растворов в ацетоне. Количество модификатора на волокне прямо пропорционально концентрации раствора. Удаление растворителя осуществляли при 70°C в течение 30 мин. Для Роливсана характерна весьма низкая вязкость (100–400 мН с/м² при 45°C), что позволяет обеспечить его равномерное проникновение в межволоконное пространство. Отверждение Роливсана происходит при 200°C, т.е. примерно при температуре переработки ПП.

Полученные волокна с модифицированной поверхностью изучали методами озонометрии и ИК-спектроскопии и использовали для изготовления модельных адгезионных соединений и образцов армированных пластиков. Методики получения и испытания образцов аналогичны описанным в работе [2].

Анализ количества силановых аппретов на поверхности стеклянных волокон проводили двумя независимыми методами – гравиметрически и путем озонолиза на приборе АДС-4М.

Структуру силоксановых сеток, образующихся при поликонденсации АПС и ВТЭС на поверхности стекла, изучали на мелкодисперсном порошке кварца с размером частиц менее 90 мкм методом ИК-спектроскопии. Такой порошок обрабатывали 1%-ным водным раствором АПС или ВТЭС, а стадию поликонденсации проводили по стандартной методике. Порошки кварца, аппретированные АПС или ВТЭС, прессовали с КBr в виде таблеток. ИК-спектры снимали на спектрометре "Specord M-80".

При изготовлении модельных адгезионных соединений в качестве подложки использовали стеклянные и базальтовые волокна диаметром 150–300 мкм и высокопрочную стальную проволоку диаметром 150 мкм. Образцы готовили в алюминиевых чашечках; в центре чашечки прошлывали отверстие, вставляли волокно и засыпали порошкообразный ПП. Термообработку образцов проводили при 210°C в течение 75 мин. Мерой адгезии служила сдвиговая адгезионная прочность τ , определяемая при выдергивании волокон из слоя ПП (метод "pull-out"). Значение τ каждого испытываемого образца рассчитывали по формуле: $\tau = F/S$, где F – разрушающая нагрузка, S – площадь адгезионного соединения, т.е. площадь контакта полимера с волокном, $S = \pi dl$ (d – диаметр волокна, l – длина адгезионного соединения, равная толщине слоя ПП).

Образцы пластиков получали путем прессования пакетов, состоящих послойно из односторонне направленного волокнистого материала и пленки ПП. Соотношение компонентов составляло ~1 : 1 по объему. Температура прессования 200°C, давление 1 атм, время выдержки под прессом образцов составляло ~30 мин. Пористость образцов определяли расчетным способом, исходя из соотношения теоретической и экспериментальной плотности образцов. Значение удельной вязкости разрушения G_{lc} находили по результатам расслоения тонкослойных образцов композита в соответствии с методикой [5] по формуле

$$G_{lc} = 2P/b,$$

где P – усилие расслоения, b – ширина образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и структура приграничных слоев

В предыдущей работе [2] мы показали, что адсорбция и хемосорбция АПС и ВТЭС на волокне различна вследствие, как полагали, способности аминогруппы сорбироваться на волокне с образованием относительно сильных водородных связей SiOH...N. Расположение адсорбированной таким образом молекулы аппрета на поверхности неблагоприятно для конденсации его силанольных

Таблица 1. Состав и содержание аппретов на поверхности стеклянных волокон после воздействия различных факторов

Состав аппрета, растворитель	Содержание аппрета на поверхности стеклянных волокон $\times 10^6$, моль/г			
	после поликонденсации при 80°C	после амидирования при 160°C (вакуум)	после отмычки хлороформом	после кипячения в воде 40 мин
АПС, вода, 1%-ный раствор	0.48	—	—	0.02
АПС, гептан, 1%-ный раствор	0.52	—	—	0.03
АПС, гептан, 10%-ный раствор	4.6	—	—	0.015
1%-ный раствор в гептане смеси АПС : ОК состава 1 : 1	13.0	1.2	1.4	1.2
1 : 2	3.6	2.3	1.6	1.7
1 : 3	2.9	2.8	2.3	2.6

групп с сilanольными группами стекла. В связи с этим аппрет при адсорбции образует преимущественно не связанные с поверхностью разветвленные олигосилоксаны, неравномерно распределющиеся по поверхности стекла и образующие рыхлую, легко гидролизующуюся сетку, слабо связанную с поверхностью химически [1].

Связывание аминогруппы в соль длинноцепочечной ненасыщенной кислоты увеличивает сорбируемость аппрета на поверхности стекловолокна (табл. 1). При этом увеличивается стабильность нанесенного аппрета на волокне к гидролизу. Некоторое уменьшение концентрации озонируемых групп на поверхности после амидирования связано скорее всего с изменением стехиометрии расхода озона при окислении аммонийной соли (или комплекса с H-связью) и амидной группой. Одна аминогруппа реагирует с тремя молекулами O_3 , в то время как ненасыщенная группа и связь NH-CO амида олеиновой кислоты скорее всего поглощают по одной молекуле озона (стехиометрический коэффициент 2). Стабильность слоя аппрета к гидролизу после амидирования очень высока. После кипячения в течение 3 ч количество аппрета, определенное гравиметрически, понижается лишь на 40% (с 1 до 0.6 мас.%).

Контрольные опыты показали, что ОК хорошо адсорбируется на поверхности стекловолокна, но не хемосорбируется (за однократную промывку хлороформом количество ОК на волокне понижается до 10^{-8} моль/г). Опыты, выполненные с различными соотношениями АПС : ОК, показывают, что химически закрепляется на волокне лишь ОК, связанная с АПС (табл. 1).

Результаты эксперимента с ОК использованы для определения оптимальных условий нанесения и организации на поверхности стеклянных и базальтовых волокон амидов насыщенных кислот, например стеариновой.

ИК-спектроскопическое исследование поведения аппретов на поверхности кварцевого песка с гидролизованной поверхностью (размер частиц менее 90 мкм) – системы, моделирующей поверхностные взаимодействия стекловолокон и аппретов (рис. 1), показало, что при взаимодействии АПС и ВТЭС с поверхностью кварца количество свободных сilanольных групп после прогревания в случае АПС значительно больше.

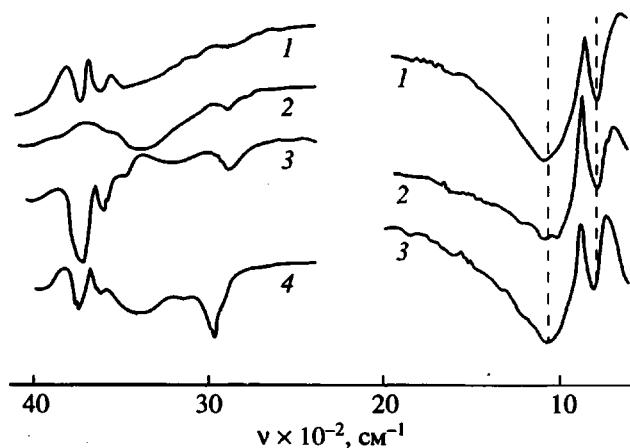


Рис. 1. ИК-спектры кварцевого песка: 1 – исходный SiO_2 , 2–4 – обработанный ВТЭС (2), АПС (3) и АПС, модифицированный ОК (4).

Таблица 2. Адгезия ПП к волокнам, поверхность которых обработана чистыми и модифицированными силановыми аппретами

Аппреты	Адгезионная прочность*, МПа	
	стеклянное волокно	стальная проволока
Контрольные (без обработки)	16	18
ВТЭС	14.5	17
Атактический ПП	11	14.5
Аминосилан, модифицированный стеариновой кислотой	12–14	18
Аминосилан + атактический ПП	10	14
АПС + стеариновая кислота + атактический ПП	11	–
ВТЭС + атактический ПП	11	–

* Площадь адгезионных соединений $S = 0.35 \text{ мм}^2$.

В области валентных колебаний SiO-H (3630–3740 см^{-1}) при хемосорбции ВТЭС полоса гидроксильных групп исчезает полностью. В области 800 см^{-1} , кроме валентных колебаний Si-O(H), проявляются очень сильные полосы, отвечающие валентным колебаниям Si-C алкилсиланов [6, 7]. Коэффициент экстинкции последней полосы у АПС и ВТЭС приблизительно одинаков [7]. Количество адсорбированного в одинаковых условиях ВТЭС всегда больше, чем АПС. Соотношение оптических плотностей полос 800 и 1100 см^{-1} (полосы валентных колебаний SiO(Si)-связей кварца и аппрета) показывает долю поглощения групп SiOH в ИК-спектрах аппретированных образцов. Для образцов, аппретированных АПС и ВТЭС $D_{800} : D_{1100} = 1.1$ и 0.6 соответственно.

Очевидно, что, хотя содержание ВТЭС на поверхности всегда превышает содержание АПС (при хемосорбции из растворов одной концентрации) [2] и вклад поглощения связи Si-C в случае ВТЭС больше, мы наблюдаем двухкратное превышение интенсивности поглощения в области 800 см^{-1} у АПС за счет большого количества групп SiOH поверхности кварца и гидролизованного аппрета. Приведенные факты свидетельствуют о том, что силоксановая сетка, образующаяся на поверхности стекла из АПС – рыхлая,

слабо связана с поверхностью, а степень конверсии самого аппрета после его поликонденсации невысока. Эти силанольные группы связаны H-связью с группой NH₂ аппрета: полосы ν_{OH} силанольных групп сдвинуты батохромно (3680 вместо 3740 см^{-1} и 3540 вместо 3630 см^{-1}), а полоса ν_{Si-O(H)} гипсохромно (830 вместо 800–810 см^{-1}) по сравнению со спектрами исходного кварца и кварца, аппретированного ВТЭС и солью АПС с ОК. Все перечисленные факторы определяют большую гидрофильность поверхности, модифицированной АПС.

Как показывает рис. 1, аппретирование солью АПС: ОК не так эффективно связывает силанольные группы, как реакция с ВТЭС. При этом можно отметить отсутствие поглощения связанной H-связью группы NH₂ с максимумом около 3350 см^{-1} .

Вследствие более плотной поверхностной упаковки базальтовые волокна менее гигроскопичны и соответственно слабее хемосорбируют аппрет. При обработке 1%-ным раствором ВТЭС в толуоле содержание аппрета на поверхности базальтового волокна после стандартной конденсации и отмычки значительно меньше, чем на стеклянном волокне (расход озона 13.2×10^{-6} и 4.5×10^{-6} моль/г для аппретированных стеклянных и базальтовых волокон соответственно).

Адгезионная прочность модельных систем

Все испытанные аппретирующие системы характеризуются практически постоянным значением адгезионной прочности в широком интервале площадей соединений (0.1–1.2 мм^2). Отсутствие масштабного фактора при использовании ВТЭС в системе ПП–стекловолокно мы интерпретировали в предыдущей работе [2]. В табл. 2 приведены результаты измерения прочности границы раздела при адгезии ПП к волокнам, поверхность которых обработана модифицированными аппретами. Полученные данные показывают, что использование в качестве модификатора АПС стеариновой кислоты не приводит, вопреки ожиданию, к росту адгезионной прочности (по сравнению с прочностью сцепления ПП с волокнами, поверхность которых ничем не обработана). Из табл. 2 следует также, что аминосиланы (как исходный АПС, так и модифицированный) уступают по эффективности влияния ВТЭС.

Попытки повысить прочность границы раздела с помощью обработки поверхности волокон атактическим ПП также к успеху не привели. По замыслу атактический ПП (шиваемый перекисью бензоила) должен взаимодействовать с остатком кислоты и способствовать растеканию

ПП, смачиванию поверхности волокон, увеличению площади контакта между ПП и волокнами и, как следствие, повышению адгезионной прочности. Однако роста прочности сцепления не наблюдалось. Правда, нам не удалось достигнуть более 15%-ного содержания сшитого ПП даже при использовании до 25% от массы ПП количества перекиси. Как будет показано ниже, в присутствии атактического ПП понижается не только прочность сцепления компонентов, но и энергия расщепления ПП-пластиков.

Для модификации поверхности кремнийсодержащих волокон кроме силановых аппретов мы использовали также растворы связующего Роливсан. Оказалось (рис. 2), что такая обработка повышает прочность границы раздела. При этом значения адгезионной прочности τ зависят от концентрации раствора, применяемого для обработки поверхности волокон. Из приведенных данных следует, что оптимальным является раствор 10%-ной концентрации. Дальнейшее увеличение толщины наносимого слоя росту адгезионной прочности не способствует. Как и при модификации растворами аппретов, количество нанесенного на волокно Роливсана прямо пропорционально его содержанию в растворе. Присутствие Роливсана на поверхности базальтовых волокон приводит к тому, что зона разрушения в соединениях волокно-ПП перемещается с границы раздела в приповерхностные слои ПП, т.е. разрушение из адгезионного становится когезионным. Прочность границы раздела в присутствии подслоя Роливсана значительно возрастает: при взаимодействии ПП с базальтовыми волокнами, поверхность которых ничем не модифицирована, значения τ не превышают 6–9 МПа; при наличии хорошо сформированного слоя $\tau > 20$ МПа. По-видимому, высокое смачивание Роливсаном поверхности волокна и ПП, низкая вязкость олигомера и одновременность его сшивания с формированием соединения препятствует образованию слабых (дефектных) элементов соединения. Возможно также образование в приграничном слое смешанной структуры полимеров типа "змейка в клетке", когда молекулы ПП связываются термореактивной сеткой Роливсана.

Удельная вязкость разрушения G_{lc}

Одной из важных характеристик взаимодействия компонентов армированного пластика является удельная вязкость расслоения G_{lc} .

Рисунок 3 позволяет показать чувствительность параметра G_{lc} к природе волокна и аппретирующему соединению. Стеклянные волокна, аппретированные АПС и его модификацией в виде амида (АПС+ОК), обеспечивают лучшее взаимодействие с матрицей при меньших концентрациях нанесенного аппрета по сравнению с базальтовыми волокнами. Возможно, это связано с тем, что в составе прямого замасливателя на исходных стеклянных волокнах уже имеется некоторое количество АПС. Влияние лиофилизации АПС олеиновой кислотой мало сказывается на значениях G_{lc} .

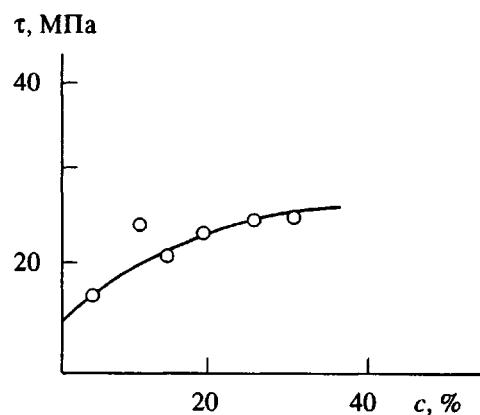


Рис. 2. Зависимость адгезионной прочности τ в системе ПП-модифицированная стальная проволока от концентрации Роливсана в растворе, используемом для обработки поверхности волокон.

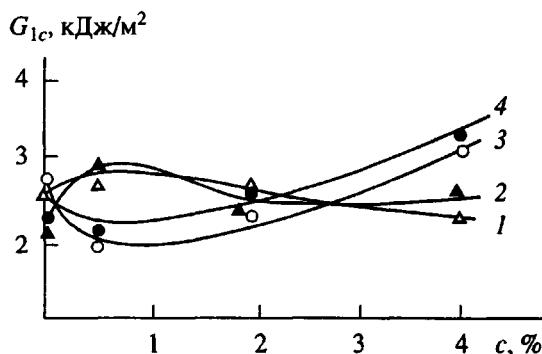


Рис. 3. Зависимость удельной вязкости расслоения G_{lc} от концентрации растворов АПС (1, 2) и АПС+ОК (3, 4) на стеклянных (1, 3) и базальтовых волокнах (2, 4).

модействие с матрицей при меньших концентрациях нанесенного аппрета по сравнению с базальтовыми волокнами. Возможно, это связано с тем, что в составе прямого замасливателя на исходных стеклянных волокнах уже имеется некоторое количество АПС. Влияние лиофилизации АПС олеиновой кислотой мало сказывается на значениях G_{lc} .

Модификация стеклянного волокна Роливсаном приводит к увеличению G_{lc} при значительно больших по сравнению с силановыми аппретами количествах нанесенного вещества (рис. 4). Этот экспериментальный факт указывает на то, что при использовании термореактивного полимера необходимо сформировать из него приповерхностную молекулярную систему сетчатого полимера, а это требует большей концентрации олигомеров в приповерхностном слое по сравнению с аппретом, для молекул которого необходимо

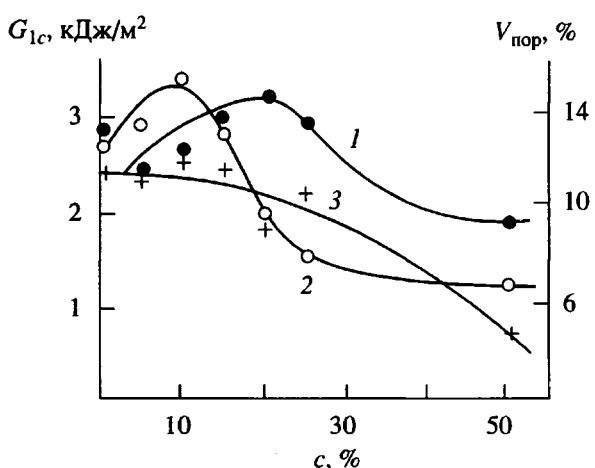


Рис. 4. Зависимость удельной вязкости расслоения G_{1c} (1, 2) и пористости образцов $V_{\text{пор}}$ (3) от концентрации Роливсана в растворе: 1 – стеклянные и 2, 3 – базальтовые волокна.

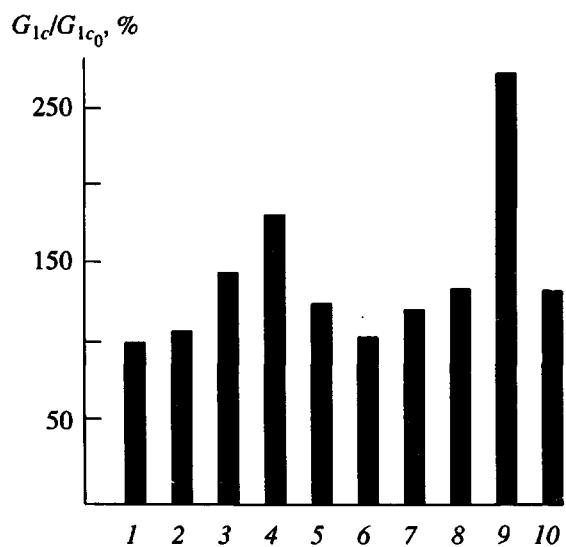


Рис. 5. Относительная энергия расслаивания армированных пластиков на основе стеклянных (1–5) и базальтовых волокон (6–10), обработанных различными модификаторами, с ПП-матрицей. 1, 6 – исходные волокна, 2–5, 7–10 – волокна, обработанные АПС (2, 7), АПС+ОК (3, 8), ВТЭС (4, 9) и Роливсаном (5, 10). Концентрация растворов аппретов 0.5 (2–4), 20 (5), 4 (7–9) и 10% (10).

лишь химическое взаимодействие с поверхностью. При больших количествах Роливсана наблюдается существенное понижение G_{1c} , видимо, обусловленное уменьшением деформативности матрицы вследствие превалирующего влияния ее сетчатой структуры. Оптимальное значение G_{1c}

имеет место при нанесении Роливсана на базальтовые волокна из 10%-ного раствора, а на стекловолокно – из 20%-ного. Это отличие может быть связано с различной линейной плотностью использованных нами волокнистых материалов. Для пропитки более толстых стеклянных жгутов требуется большее количество Роливсана. Рисунок 4 иллюстрирует также снижение пористости базальтопластика в результате модифицирующего действия Роливсана.

Диаграммы на рис. 5 обобщают полученные нами результаты по влиянию модификации поверхности волокон на величину удельной вязкости расслоения G_{1c} стекло- и базальтопластиков на основе ПП. Как видно из представленных данных, модификация стеклянных и базальтовых волокон АПС и АПС+ОК приводит к увеличению G_{1c} более чем на 10%. Обработка исходного или аппретированного волокна атактическим ПП с последующим сшиванием его перекисью всегда вызывает понижение G_{1c} на 20–30% даже по сравнению с исходными (контрольными) материалами вследствие образования “слабого” слоя в приповерхностных слоях ПП (видимо, в аморфной его части). Наибольший положительный эффект, достигающий 150–250% увеличения G_{1c} , наблюдается при модификации волокон ВТЭС. Термореактивная система Роливсана, создающая промежуточную гетероцепочечную сетчатую систему, менее эффективна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Композиционные материалы / Под ред. Плюдемана Э. М.: Мир, 1978. Т. 6. С. 181.
2. Зеленецкий А.Н., Горбаткина Ю.А., Куперман А.М., Пирогов О.Н., Товмасян М.А., Денисов К.А., Васильев И.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 775.
3. Зайцев Б.А., Храмова Г.И., Цыганков Т.С., Киселева Р.Ф., Лайус Л.А., Бессонов М.И., Лебедева М.Ф., Захаров С.К. // Механика композит. материалов. 1982. № 5. С. 775.
4. Зайцев Б.А., Цыганкова Т.С., Гаркави С.Л., Гусарова И.О., Храмова Г.И. // Механика композит. материалов. 1988. № 4. С. 579.
5. Bazhenov S.L. // Composites. 1991. V. 22. № 4. P. 275.
6. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972. С. 459.
7. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. С. 105.

Fiber-Matrix Interaction in Composites Based on Polypropylene and Glass and Basalt Fibers

A. N. Zelenetskii*, Yu. A. Gorbatkina**, A. M. Kuperman**, E. S. Zelenskii**, and O. N. Pirogov**

* Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

** Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract—Surface treatment of glass and basalt fibers with acyl derivatives of γ -aminopropyltriethoxysilane and the lyophilization of the treated surface with cross-linked atactic PP affect the adhesive strength and the fracture toughness of PP-based composites in different ways. Chemical interaction with the fiber surface and matrix is responsible for the tear properties of impregnated strands. Formation of the surface layer of thermosetting binder (Rolvisan) combining low viscosity and good wettability of the surfaces of fibers and PP and high mechanical properties of forming cross-linked polymers result also in an increase in the fracture toughness of impregnated strands of both these fibers. The maximal values of fracture toughness (2.6-fold increase for glass fibers and 4-fold increase for basalt fibers) and the minimal porosity (threefold decrease for basalt fibers treated with Rolvisan) of impregnated strands are achieved when the chemical structure of the three-dimensional polymer formed at the glass surface becomes optimal. For both the silane coupling agents and Rolvisan, this structure is determined by the amount of deposited agent and the mode of its orientation at the surface providing maximal conversion of functional groups.