

СТЕКЛОПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИКЕТОНОВ И ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МАТРИЦ

Г.П. Белов, Ю.Н. Смирнов, В.Л. Федоров, С.В. Гулевич

Институт проблем химической физики Российской академии наук, г. Черноголовка, Россия

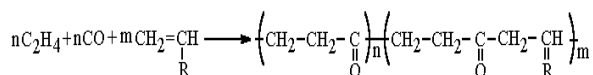
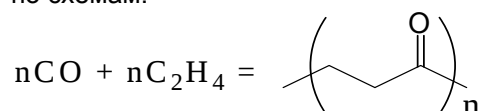
Химия монооксида углерода - CO, одна из наиболее важных малых молекул, относящаяся к химии C₁ (молекулы, содержащие один атом углерода) имеет огромное значение в жизни человечества. История его использования в органическом синтезе началась в 30 - 40-х годах с разработки крупных промышленных процессов гидроформилирования, карбонилирования, Фишера-Тропша на основе металлокомплексного катализа. Однако, вовлечь CO в реакцию сополимеризации, приводящую к образованию с хорошим выходом высокомолекулярных соединений не удавалось до начала 80-х годов прошлого века.

Как известно, CO - это доступный мономер, сырьевая база для его получения практически неограничена. В настоящее время разработаны промышленные процессы получения синтез-газа с высоким содержанием CO и последующим его выделением с содержанием выше 99% (объем). Присутствие CO в строгой последовательности за другим мономерным звеном в сополимерной цепи:

- повышает способность полимера к фото- и биодеструкции,
- неограниченно расширяет возможности модификации
- сополимеров путем проведения реакций в полимерных цепях и
- получения новых олигомерных полимерных продуктов с новым комплексом свойств,

- придает высокие адгезионные свойства этим полимерам и композициям на их основе.

В настоящей работе нами в качестве полимерного адгезива при подготовки поверхности стекловолокна (СВ) для совмещения с полиэтиленовой матрицей (ПЭМ) был использован поликетон (ПОК), представляющий собой двойной или тройной чередующийся сополимеры монооксида углерода с этиленом и α-олефином, синтезированные по схемам:



где R- CH₃, C₂H₅, C₄H₉, C₅H₁₁, C₆H₁₃, C₇H₁₅ или C₈H₁₇ -группы.

Большой научный и практический интерес к этому сополимеру объясняется ценными потребительскими свойствами, дешевизной мономеров, высокой эффективностью и рентабельностью процесса сополимеризации [1].

Принципиальной особенностью этого сополимера в качестве адгезива является одновременное наличие в его химической структуре карбонильных групп, обуславливающих сродство к поверхности СВ, и этиленовых фрагментов, обеспечивающих сродство к термопластичной матрице. Привлекают также внимание широкие синтетические возможности дальнейшей модификации сополимера, обусловленные его химической структурой и позволяющие обеспечить его химическую взаимосвязь с поверхностью СВ.

ПОК с различной молекулярной массой, охарактеризованной через вязкость (η) в растворе м-крезола, наносился из раствора на стеклоткань (СТ) с нативной и активированной поверхностью. Слои обработанной СТ перекладывались слоями ПЭ пленки и прессовались при температурах на 10⁰С выше температуры плавления соответствующего ПОК. Результаты измерений разрывной прочности в зависимости от вязкости ПОК приведены в табл. 1. Зависимость разрывной прочности однослойного модельного стеклопластика (СТП), также как и модуля упругости, от молекулярной массы (вязкости) нанесенного ПОК имеет слабо выраженный экстремальный характер. В точке максимума свойств, в присутствии промежуточного слоя (с варьируемым наносом 4-6 мас. %) достигается значительный эффект упрочнения (в 2.4 раза).

Необходимо отметить, что, в зависимости от молекулярной массы ПОК должно существенно меняться соотношение объемов аморфной и кристаллической фаз и молекулярная подвижность полимерных цепей в этих фазах, что должно было повлиять на

эффективность ПОК в качестве аппретирующего агента. Экстремальный характер зависимости σ_p от η , по-видимому, обусловлен изменением соотношения адсорбционных, диффузионных и релаксационных свойств этого полимерного аппрета с ростом его молекулярной массы.

Очевидно, что низкомолекулярные гомологи ПОК должны более эффективно заполнять поры и межволоконное пространство, недоступное для основной матрицы и релаксировать внутренние напряжения на границе раздела компонентов.

Высокомолекулярные гомологи ПОК должны обеспечивать более высокую степень кооперативности взаимодействия физических связей, обуславливающих адгезионную прочность этой границы, и тем самым обеспечивать более высокую степень кооперативности работы моноволокон комплексной нити.

Таким образом, и в случае нанесения полимерного аппрета ПОК, его роль в упрочнении СТП при разрыве может заключаться в предварительной склейке между собой моноволокон, повышающей степень кооперативности их работы в комплексной нити за счет более прочного (жесткого) соединения по сравнению с основным связующим.

Рост разрывной прочности микропластика (МП) при нанесении на непротравленную (нативную) поверхность СВ промежуточного слоя ПОК может быть связан как с ростом значений E_p до 1150 МПа (за счет роста степени кооперативности работы моноволокон в комплексной нити), так и ростом значений вязкости разрушения.

В то же время падение значений σ_p при возрастании значений $S_{уд}$ и постоянстве значений E_p (~1150 МПа) в случае МП с промежуточным слоем ПОК может быть обусловлено либо постоянством значений γ при росте значений $I_{кр}$, либо опережающим ростом последнего параметра. В любом случае этот результат свидетельствует о более низкой чувствительности разрывной прочности МП к поверхностным дефектам, обусловленной присутствием промежуточного слоя ПОК, полимера более жесткоцепного, чем ПЭ. Эти результаты позволяют предположить, что для повышения разрывной прочности МП необходимо использовать промежуточные слои на основе полимеров, обладающих меньшей внутрицепной жесткостью и, следовательно, более высокой релаксационной способностью, что необходимо для увеличения диссипативных свойств модифицированного МП.

Таблица 1 – Влияние молекулярной массы поликетона (сополимера этилена и СО) на прочностные свойства стеклопластика

Состав препрега	$\sigma_p^{cp} / \sigma_p^{max}$, МПа	E_p , МПа	$\sigma_{изг} / E_{изг}$, МПа
Э-180 + ПЭМ	61±5 / 80	950	128 / 1260
Э-180 + ПОК из р-ра с $\eta=0.5$ + ПЭМ	131±6 / 137	1050	–
$\eta=2.4$	142±25 / 180	1080	–
$\eta=5.0$	145±10 / 165	1360	198
$\eta=8.0$	137±10 / 152	1190	–

С этой целью использовали промежуточные слои на основе двойных (СО-диен) и тройных сополимеров: монооксида углерода и этилена с пропиленом, α - бутеном, циклопентадиеном или норбордиеном. Ниже приведены результаты разрывных испытаний однослойных микропластиков на основе ПЭ – матрицы в зависимости от типа наносимого (в количестве 1-2 масс.%) на нативную стеклоткань двойного сополимера СО-диен:

Микропластик	ПЭМ	ПОК	СО-НБД	СО-ДЦПД	СО-ЭНБ	СО-ВЦГ
σ_p , МПа	60	142	176	90	88	80
E_p , МПа	750	1080	1800	1200	не опр.	не опр.

Здесь ПЭМ - полиэтиленовая матрица, СО-НБД, СО-ДЦПД, СО-ЭНБ и СО-ВЦГ – сополимеры СО с норборнадиеном, дициклопентадиеном, этилиденнорборненом и винилциклогексеном соответственно. Наибольший эффект (рост прочности микропластика до 176 МПа) был получен при применении в качестве аппрета сополимера СО-норборнадиен. Использование сополимеров,

СТЕКЛОПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИКЕТОНОВ И ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МАТРИЦ

содержащих более сложные по структуре диены также приводит к более высоким прочностным характеристикам композиционного материала по сравнению с прочностью композита без аппрета.

На рис. 1 и 2 приведены результаты разрывных испытаний однослойных микропластиков на основе ПЭ – матрицы в зависимости от типа наносимого (в количестве 1-7 мас. %) на нативную стеклоткань тройного сополимера монооксида углерода. Как видно из рис. 1, максимальное разрывное напряжение σ_p для микропластиков зависит от типа α -олефина и возрастает в ряду гексен < гептен < октен при 1-2 мас. % нанесении аппрета на стеклоткань. При большем содержании нанесенного сополимера, вплоть до 7 мас. %, наблюдается снижение разрывного напряжения, которое остается тем не менее на 30-40% выше значения σ_p для композита в отсутствие аппрета. В то же время модуль упругости E_p увеличивается более чем в 2 раза с ростом количества нанесенного аппрета (до 4-5 мас. %), причем влияние типа α -олефина в тройном сополимере на E_p менее выражено, чем на σ_p (рис.2). Данный эффект представляется неожиданным, поскольку содержание в микропластике ПЭ – матрицы на порядок превышает содержание аппрета.

Для подтверждения роли механизма предварительной склейки (монолитизации) моноволокон комплексной нити в увеличении прочностных свойств СТП на основе термопластов была предпринята попытка нанесения промежуточного слоя ПОК при использовании в качестве матрицы полярных, промышленно выпускаемых полимеров, таких как поликапроамид (ПА) и полиэтилентерефталат (ПЭТФ). Матрицы на основе этих полимеров способны самостоятельно обеспечивать высокие значения адгезионной и когезионной прочности СТП (табл.2).

Тем не менее, как видно из таблицы 2, упрочняющее влияние промежуточного слоя ПОК, наносимого из раствора, заметно проявляется не только для неполярного ПЭ, но и для полярных высокопрочных матриц: ПА, ПЭТФ лавсан, наносимых на СТ из расплава методом пленочной технологии.

Естественно, что по мере роста когезионной прочности матрицы коэффициент упрочнения микропластика, за счет нанесения промежуточного полимерного слоя, понижается.

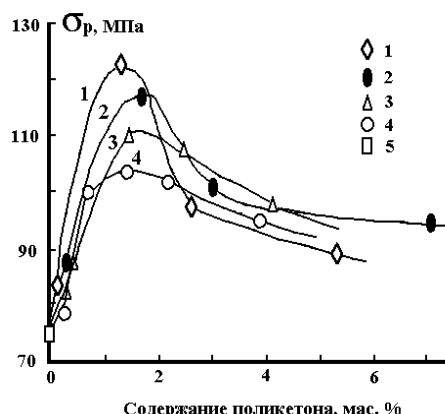


Рисунок 1 – Зависимость разрывной прочности σ_p микропластиков на основе ПЭ матрицы от содержания сополимерного аппрета на поверхности стеклоткани.

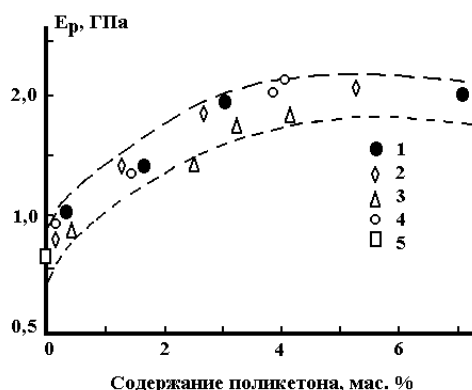


Рисунок 2 – Зависимость модуля упругости при растяжении E_p микропластиков на основе ПЭ матрицы от содержания сополимерного аппрета на поверхности стеклоткани, где α -олефин в тройном сополимере: 1-нонен, 2-октен, 3-гептен, 4-гексен. 5 - двойной сополимер СО-этилен.

Таблица 2 – Влияние промежуточного слоя ПОК на прочностные свойства СТП на основе различных матриц

σ_p / E_p , МПа	ПЭ	ПА	ПЭТФ
Исходная матрица	26 ± 2 / 610	56 ± 4 / 1200	109 ± 15 / 1500
Микропластик без подслоя	60 ± 8 / 750	123 ± 6 / 1510	144 ± 9 / 1720
С подслоем из ПОК	145 ± 9 / 1360	159 ± 9 / 1480	170 ± 9 / 1420
Коэффициент упрочнения	2,42	1,29	1,18

Таким образом, полученные результаты показывают чрезвычайно важную роль поверхности раздела компонентов в формировании прочностных и упругих свойств композитов на основе термопластичных матриц и возможность регулирования адгезионного взаимодействия с помощью полимерных аппретов на основе полидиенкетонов и алифатических поликетонов с различной длиной боковой цепи.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 07-03-00363-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Белов Г.П., Новикова Е.В. // Успехи химии. – 2004. – Т.71. №3. – С.267-291.