

## **ВЛИЯНИЕ АППРЕТИРОВАНИЯ БОРПОЛИМЕРОМ СТЕКЛЯННЫХ ВОЛОКОН НА ИХ ТЕРМО- И ХИМИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ**

Канд. техн. наук **Д.Е. ЗИМИН**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (Россия, г. Бийск, Алтайский край)

Предложен новый аппрет - полиметилен-п-трифениловый эфир борной кислоты, обеспечивающий повышение термо- и химической стойкости, а также прочностных характеристик стеклянных волокон, применяемых в производстве стеклопластиков, различного назначения.

**Ключевые слова:** стеклянные волокна, аппретирование, борполимер, термическая стойкость, агрессивная среда, удельная разрывная нагрузка

Основной задачей при решении проблемы создания новых конструкционных композиционных материалов на основе термореактивных матриц и армирующих наполнителей является организация эффективного межфазного адгезионного взаимодействия компонентов на границе их раздела. В процессе формирования элементарных волокон их поверхность покрывают замасливателями на основе минеральных масел, жирных кислот, поливинилового спирта и др. для улучшения текстильных свойств. Однако замасливатели резко ухудшают адгезионные свойства волокон, поэтому при изготовлении композиционных материалов перед пропиткой волокон связующим их удаляют отмывкой в растворителе или термической обработкой при температуре выше температуры деструкции вещества, из которого изготовлен замасливатель. Для минеральных волокон, к которым относятся стеклянные, предпочтение отдают термообработке, при которой на поверхности волокон остается 0,05–0,10 % замасливателя, тогда как отмывкой удается снизить его содержание только до 0,3–0,6 %. Вследствие увеличения поверхностной энергии смачиваемость термообработанных волокон связующим резко возрастает, но при этом в изготовленном из таких волокон полимерном композиционном материале (ПКМ) существенно повышаются остаточные напряжения, возникающие на границе раздела волокно – связующее из-за большого различия их термоупругих свойств. Для уменьшения этих напряжений и увеличения прочности сцепления компонентов ПКМ волокна покрывают аппретами – многофункциональными соединениями, способными взаимодействовать с поверхностью волокна и связующим с обра-

зованием химических мостиков, обеспечивающих повышение прочностных характеристик композита [1].

Патентно-информационный поиск показал, что универсальных аппретов для различных типов армирующих волокон не существует. Каждый из них, а также вид полимерной матрицы вносят собственный вклад в энергетический баланс взаимодействия компонентов на границе раздела фаз и, соответственно, в баланс энергии разрушения соответствующего композиционного материала. Поэтому поиск новых аппретирующих добавок, способных обеспечить рост комплексной физической и химической взаимосвязанности компонентов на границе раздела фаз и, соответственно, прочности изготовленных пластиков, безусловно, является актуальным. При этом, учитывая, что изделия из них зачастую эксплуатируются в условиях агрессивных сред и высоких температур (вытяжные установки для паров неокисляющих кислот, мерники, резервуары для хранения химических веществ, трубы для транспортировки пара, нефтепродуктов и др.), предпочтение следует отдавать аппретам, обработка которыми волокон способствует повышению их термо- и химической стойкости.

В качестве аппрета для стеклянных волокон в настоящей работе исследован синтезированный в Бийском технологическом институте борполимер – полиметилена-трифениловый эфир борной кислоты, обоснованием для этого послужили результаты, полученные авторами [2], использующими его для модификации эпоксиангидридного связующего в целях повышения физико-механических характеристик стеклопластиков конструкционного назначения. Эффект аппретирования рассматривался на ровинге из стеклянных волокон марки РВМПН 10-420-80 (диаметр элементарного волокна 9-10 мкм, линейная плотность 400-420 текс, удельная разрывная нагрузка 430 мН/текс). Замасливатели удаляли термической обработкой волокон при 250 °С в течение 1 ч, после которой содержание его составляло ~0,08 %.

Для проведения исследований ровинг обрабатывали 1 %-ным раствором борполимера в этаноле, затем высушивали до постоянной массы.

Влияние аппретирования на термостойкость стеклянных волокон оценивали по изменению их массы и удельной разрывной нагрузки в интервале температур 100-600 °С после выдержки при каждой заданной температуре в течение 20 мин.

Химическую устойчивость волокон оценивали по потерям массы и прочности после воздействия на них различных агрессивных сред: дистиллированной воды, 2N HCl и 2N NaOH. Для исследований брали массу волокон, обеспечивающую их общую поверхность 5000 см<sup>2</sup>. Величину навески в граммах рассчитывали по формуле:

$$m = \pi d^2 l \rho / 4,$$

где  $d$  и  $l$  – диаметр и длина волокна, см;  $\rho$  – плотность стекла, г/см<sup>3</sup>, измеренная методом гидростатического взвешивания

Волокна обрабатывали кипячением в течение 3 ч в 250 мл соответствующего реагента в колбе, соединенной с обратным холодильником, после чего переносили их на фильтр, промывали дистиллированной водой, высушивали до постоянной массы при температуре 110 °С и рассчитывали процент ее потери  $\Delta m$ . Химическую стойкость  $U$ , %, определяли по формуле:

$$U = \frac{m - m_1}{m} 100 \% .$$

Здесь  $m_1$  – масса образца после обработки в агрессивной среде, кг.

Для измерения прочностных характеристик ровинга использовали разрывную машину Р-0,05. Подготовку армирующего материала к испытанию на разрыв проводили следующим образом: наклеивали волокна на миллиметровую бумагу через 10 мм друг от друга, края образцов с обеих сторон заклеивали полоской миллиметровой бумаги высотой 20 мм так, чтобы длина рабочей части образца составляла 70 мм. Устанавливали захваты и регулировали с помощью упоров первоначальное расстояние между ними.

Испытания проводили с постоянной скоростью движения нижнего зажима, которая при растяжении образца должна обеспечивать измерение нагрузки с погрешностью не более 1 % от измеряемой величины. Расстояние между зажимами устанавливали равным 70 мм, что соответствовало рабочей длине образца. За разрывную нагрузку принимали среднее арифметическое значение всех результатов испытания. Удельную разрывную нагрузку  $P_0$  находили из соотношения:

$$P_0 = \frac{P}{T},$$

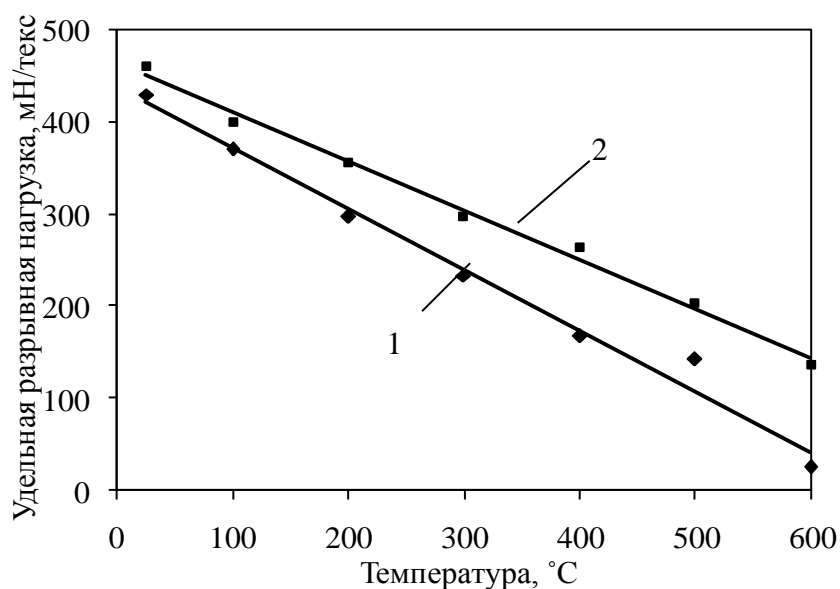
где  $P$  – разрывная нагрузка, Н;  $T$  – линейная плотность, текс.

Из табл. 1 видно, что стеклянные волокна, теряющие с повышением температуры до 4,4 %, после аппретирования приобретают термостойкость, сравнимую с исходным ровингом до термообработки.

**Таблица 1.** Термостойкость стеклянных волокон

Ровинг	Изменение массы, %, после обработки при температуре, °С						
	25	100	200	300	400	500	600
Исходный	100	99,90	99,83	97,73	97,70	95,87	95,65
Аппретированный	100	99,98	99,90	99,30	99,39	99,29	99,32

О положительном влиянии аппретирования на термическую стойкость стеклянных волокон свидетельствуют и результаты по прочности, представленные на рисунке 1.



**Рис. 1.** Температурная зависимость прочности исходного (1) и аппретированного (2) ровингов

Понижение прочности стеклянных волокон после нагревания вызвано тем, что при повышенных температурах в волокнах начинают происходить процессы кристаллизации [3]. Из современных представлений о кинетике кристаллизации следует, что процесс этот происходит главным образом на поверхности волокон.

Прочность аппретированного ровинга выше по сравнению с исходным во всем исследуемом диапазоне температур, причем с повышением температуры разница в прочности между ними увеличивается (см. рис. 1).

В табл. 2 представлены результаты определения химической стойкости стеклянного ровинга по потере массы после кипячения в различных агрессивных средах, из которых видно, что химическая стойкость его возрастает после обработки аппретом.

**Таблица 2.** Химическая стойкость стеклянных волокон

Стеклоровинг	Значение показателя после обработки в среде					
	H <sub>2</sub> O		2N HCl		2N NaOH	
	Δm, г	U, %	Δm, г	U, %	Δm, г	U, %
Исходный	0,0168	96,95	0,1650	66	0,0608	84
Аппретированный	0,0141	98,28	0,1573	70	0,0519	90

Данные по химической стойкости стеклянного ровинга подтверждаются результатами прочностных испытаний, приведенными в табл. 3.

**Таблица 3.** Прочностные характеристики стеклянных ровингов до и после воздействия агрессивных сред

Наименование параметра	Значение параметра					
	Исходный			Аппретированный		
	H <sub>2</sub> O	2N HCl	2N NaOH	H <sub>2</sub> O	2N HCl	2N NaOH
P, Н	180,0±3,2	96,8,0±2,7	84,5,0±2,5	222,7±4,9	118,3±3,3	103,1±4,1
P <sub>0</sub> , мН/текс	418,6±7,4	225,1±6,2	196,5±4,8	517,9±9,6	275,1±6,4	239,8±7,2

Обработка волокон аппретом, обуславливающая значительное снижение повреждения их поверхности, уменьшает и воздействие на них агрессивных сред.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность повышения термо- и химической стойкости стеклянных волокон за счет использования в качестве аппретирующей добавки политриэфира резорцина и борной кислоты.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (мероприятие 1.4 Программы), заявка 2014-14-582-0002-025, по проекту «Разработка опор из композитных материалов и технических решений для ультракомпактных высоковольтных линий (УКВЛ) на различные классы напряжений (35 кВ, 110 кВ)», соглашение № 14.582.21.0001, уникальный идентификатор RFMEFI58214X0001.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Михайлин Ю.А.* Конструкционные полимерные композиционные материалы. – СПб.: Научные основы и технологии. 2008. 822 с.
2. *Белоусов А.М., Туисов А.Г., Башара В.А.* Влияние модифицирующей добавки борполимера на физико-механические характеристики и химическую стойкость стеклопластиков // Ползуновский вестник. 2007. № 1–2. С. 23 – 26.
3. *Асланова М.С., Шаина З.И.* Физические свойства волокон микростеклокристаллической структуры // Материалы первого Всесоюзного симпозиума по стеклянному волокну, Москва, 7-9 февраля 1967 г. С. 93 – 100.