

УДК 678.027.74; 678.742.3; 678.046.3; 661.882

## Вплив природи ацилрадикалів і їх співвідношення в структурі титановмісного апрету на властивості композитів на основі поліпропілену

П.І. Баштаник<sup>1</sup>, М.Я. Кузьменко<sup>1</sup>, С.М. Кузьменко<sup>1</sup>, Н.М. Ласковенко<sup>2</sup>, А.Г. Головань<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

7, вул. Ю. Гагаріна, Дніпропетровськ, 49005, Україна

<sup>2</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна; nilla.laskovenko@gmail.com

*Наведені результати досліджень властивостей композитів на основі поліпропілену, наповнених гідроксидом алюмінію, попередньо обробленим продуктами переестерифікації тетрабутоксититану сумішшю акрилової і стеаринової кислот за різного мольного співвідношення. Такий ряд використаних апретів має у своїй структурі біля атома титану одночасно реакційноздатні бутоксигрупи та акрилатацілоксильні і стеаратацілоксильні радикали, що дало змогу отримати менш горючі композиційні матеріали з вищими величинами міцності при розтязі (до 51,3 МПа) та ударної в'язкості за Шарпі (до 65,3 кДж/м<sup>2</sup>).*

*Підвищення міцнісних характеристик композиційних матеріалів зумовлено як хімічною взаємодією акрилатацілоксильних груп біля атома титану апрету з радикалами, які виникають у молекулі поліпропілену, так і зростанням вкладу нового типу фізичних взаємодій в системі за рахунок формування координаційних взаємодій між атомом титану (апрету) і електроннегативним киснем продуктів деструкції поліпропілену, наповнювача та π-зв'язком акрилатацілоксильних радикалів і поляризованого зв'язку ( $\equiv\text{TiO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ ) сусідніх молекул апрету.*

**Ключові слова:** поліпропілен, гідроксид алюмінію, апрет, властивості, композит.

### Вступ.

Термопласти, у тому числі і поліпропілен, які наповнені неорганічними наповнювачами, все ширше використовують для отримання деталей конструкційного призначення методом лиття під тиском [1]. Простота виготовлення деталей за цією технологією, наявність широкої як сировинної, так і за марками обладнання промислової бази для реалізації цієї технології, можливість підвищувати властивості композиційних матеріалів, забезпечуючи низьку собівартість деталей, роблять дослідження у цьому напрямі актуальними, а в деяких випадках, навіть поза конкуренцією, у порівнянні з іншими технологіями.

Ще більшою мірою вдається покращити фізико-механічні властивості композиційних матеріалів, використовуючи апрети-сполуки, які формують у таких матеріалах хімічні зв'язки між наповнювачем і поліпропіленовою матрицею, які набагато міцніші у порівнянні з фізичними (водневими) [2].

У періодичній технічній літературі робіт з використання гідроксиду алюмінію як наповнювача термопластів дуже мало. А використання такого наповнювача з одночасною попередньою обробкою його поверхні титанорганічними сполуками описано у роботі

[3]. Причому, як термопласт був використаний поліетилен, а дуже широкий крок варіювання витрати апрету  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_n(\text{OOCR})_{4-n}$  призвів до того, що автори отримали негативні результати.

Була також виконана робота з наповнення поліпропілену гідроксидом алюмінію, попередньо апретованого індивідуальними продуктами переестерифікації тетрабутоксититану акриловою або стеариновою кислотами [4]. Авторами показано, що така модифікація дає змогу отримувати термопластичні композиційні матеріали з вищими фізико-механічними характеристиками, на протигагу композиційному матеріалу, в якому наповнювач попередньо не був апретований.

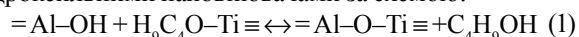
Оскільки як апрети у попередній роботі використовували продукти переестерифікації тетрабутоксититану (ТБТ) окремо акриловою і окремо стеариновою кислотами, то було цікаво дослідити властивості композиційного матеріалу на основі поліпропілену, наповненого гідроксидом алюмінію, попередньо апретованого сполуками ряду, в якому переестерифікацію ТБТ виконували одночасно сумішшю акрилової та стеаринової кислот за різного співвідношення. Очікувалось,

Таблиця 1. Фізико-механічні властивості експериментальних зразків композитів на основі поліпропілену, наповненого 30 % мас. гідроксиду алюмінію залежно від природи апрету і його кількості

№ п/п	Структурна формула апрету	Показники, що характеризують властивості отриманого композиційного матеріалу	Кількість апрету на наповнювачі, % мас.				
			0,00	0,25	0,50	0,75	1,00
1	Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	показник текучості розплаву, г/10 хв	2,19	2,05	1,94	1,80	2,03
		міцність при розтязі, МПа	34,6	42,2	45,6	47,1	44,3
		відносне видовження при розтязі, %	110	107	111	113	117
		ударна в'язкість за Шарпі, кДж/м <sup>2</sup>	34,9	49,0	53,1	57,1	52,7
2	Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> (OC(O)C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> ) <sub>2</sub> (OC(O)CH=CH <sub>2</sub> )	показник текучості розплаву, г/10 хв	2,19	2,22	2,21	2,19	2,21
		міцність при розтязі, МПа	34,6	46,7	49,3	49,6	48,0
		відносне видовження при розтязі, %	110	118	123	124	126
		ударна в'язкість за Шарпі, кДж/м <sup>2</sup>	34,9	51,3	53,8	54,2	53,7
3	Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )(OC(O)C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> ) <sub>2</sub> (OC(O)CH=CH <sub>2</sub> )	показник текучості розплаву, г/10 хв	2,19	2,28	2,25	2,23	2,25
		міцність при розтязі, МПа	34,6	49,9	53,2	53,5	52,0
		відносне видовження при розтязі, %	110	124	126	127	129
		ударна в'язкість за Шарпі, кДж/м <sup>2</sup>	34,9	58,9	62,1	63,4	62,0
4	Ti(OC(O)C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> ) <sub>2</sub> (OC(O)CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	показник текучості розплаву, г/10 хв	2,19	2,25	2,23	2,22	2,24
		міцність при розтязі, МПа	34,6	42,1	44,8	45,8	44,7
		відносне видовження при розтязі, %	110	122	124	126	127
		ударна в'язкість за Шарпі, кДж/м <sup>2</sup>	34,9	55,3	57,0	58,2	54,1
5	Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) (OC(O)C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> ) <sub>2</sub> (OC(O)CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	показник текучості розплаву, г/10 хв	2,19	2,29	2,27	2,25	2,28
		міцність при розтязі, МПа	34,6	50,5	54,3	54,8	53,0
		відносне видовження при розтязі, %	110	120	123	126	127
		ударна в'язкість за Шарпі, кДж/м <sup>2</sup>	34,9	59,3	64,0	65,1	62,7
6	Ti(OC(O)C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> ) <sub>3</sub> (OC(O)CH=CH <sub>2</sub> )	показник текучості розплаву, г/10 хв	2,19	2,27	2,25	2,23	2,27
		міцність при розтязі, МПа	34,6	43,2	52,4	52,7	51,0
		відносне видовження при розтязі, %	110	117	120	127	128
		ударна в'язкість за Шарпі, кДж/м <sup>2</sup>	34,9	57,3	59,9	60,3	55,0
7	Ti(OC(O)C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> ) <sub>2</sub> (OC(O)CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	показник текучості розплаву, г/10 хв	2,19	2,20	2,19	2,17	2,18
		міцність при розтязі, МПа	34,6	44,8	47,0	47,4	46,5
		відносне видовження при розтязі, %	110	117	118	121	123
		ударна в'язкість за Шарпі, кДж/м <sup>2</sup>	34,9	48,7	51,5	53,3	52,7

що наявність у молекулі такого апрету біля атома титану одночасно двох ацилоксильних радикалів різної природи і механізму дії, а також вільних бутоксигруп різної кількості, може бути цікавим і позитивним у напрямі цілеспрямованої зміни міцнісних властивостей отриманих композиційних матеріалів, а саме:

– за рахунок наявності в молекулі апрету реакційноздатних бутоксигруп біля атома титану і їх взаємодії з гідроксильними наповнювачами за схемою:



вдається сформувати хімічні σ зв'язки з поверхнею наповнювача;

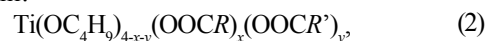
– за рахунок наявності акрилатацилоксильних груп зменшити частку радикальних процесів у поліпропілені при литті під тиском;

– стеаратацилоксильні радикали будуть виконувати функції внутрішнього пластифікатора, підвищуючи текучість наповненої композиції.

### Експериментальна частина.

Як вихідну полімерну матрицю для отримання композиційних матеріалів використовували поліпропілен марки 201030 – кристалічний термопласт з підвищеною жорсткістю, стійкий до динамічних навантажень і має властивості: показник текучості розплаву 2,0–4,0 г/10 хв, міцність при розтязі 33,6 МПа, ударна в'язкість за Шарпі 34,7 кДж/м<sup>2</sup>.

Як апрети використовували продукти переетерифікації ТБТ одночасно акриловою та стеариноювою кислотами за різного співвідношення вихідних сполук і ступеня заміщення бутоксигруп біля атома титану на акрилатацилоксильні або на стеаратацилоксильні загальної формули:



де: R – залишок акрилової або стеаринової кислот; x + y ≤ 4.

Апрети використовували у вигляді 5 %-ого за масою

розчину на основну речовину в сухому бутанолі. Наповнювач обробляли апретом як у роботі [5], виключивши стадію лужної обробки, а саме: наважку гідроксиду алюмінію змішували з розрахованою кількістю апрету, ретельно гомогенізували суміш 3–5 хв, ставили у витяжну шафу для видалення основної маси розчинника (протягом 4 год за температури 20 °С), а потім у термошафу за температури 50 °С до постійної маси продукту. Витрати апрету змінювали від 0,00 до 1,00 % мас. від маси наповнювача, варіюючи через кожні 0,25 % мас. Ініціатори радикального типу в апретуючій розчин не вводили.

Як мінеральний дисперсний наповнювач використовували гідроксид алюмінію, який є поліфункціональною сполукою і може бути як наповнювачем, так і сповільнювачем горіння (антипіреном). Це доступна неорганічна вогнестійка добавка, що характеризується такими властивостями: дисперсність не більше 40 мкм, вологість 1 % мас. Найважливішою його перевагою є повна екологічна безпека. А головне, гідроксид алюмінію – це інертна речовина, що не викликає корозії, не виділяє шкідливих речовин як при нагріванні, так і деструкції композиту, стійка до дії різних зовнішніх чинників, не має тенденції до міграції з матеріалу в навколишнє середовище у процесі експлуатації.

Виготовлення зразків з поліпропілену, наповненого попередньо апретованим гідроксидом алюмінію, проводили на черв'ячно-дисковому екструдері ЕД-2,2 і литтєвій машині Kuasy 25x32/1.

Фізико-механічні властивості експериментально отриманих зразків композиційних матеріалів оцінювали згідно з діючими стандартами через 24 год після виготовлення. Визначення горючості зразків проводили за ГОСТ 5072. Суть методу полягає у визначенні часу горіння та тління вертикально закріпленого зразка після видалення його із зони горіння. За результатами випробувань визначали категорію горючості матеріалу.

У табл. 1 наведені хімічні формули сполук, використаних як апрети для гідроксиду алюмінію, різного ступеня заміщення бутоксигруп у вихідному ТБТ на стеаринову та акрилову кислоти.

Оскільки у роботі [4] було показано, що оптимальне наповнення поліпропілену гідроксидом алюмінію 30 % мас., то в наступних експериментах при вивченні впливу кількості і природи нового використаного ряду апретів на міцнісні характеристики отриманих композиційних матеріалів, наповнення композиту також становило 30 % мас.

#### Результати експериментів та їх обговорення.

Ряд використаних апретів і фізико-механічні властивості композиційних поліпропіленових матеріалів, наповнених 30 % мас. гідроксиду алюмінію, попередньо апретованого такими апретами, наведені у табл. 1.

У першу чергу було вивчено вплив кількості акрилатациклоксильних радикалів біля атома титана і кількості такого апрету (сполуки 1, 2, 5, 7, табл. 1) на зміну

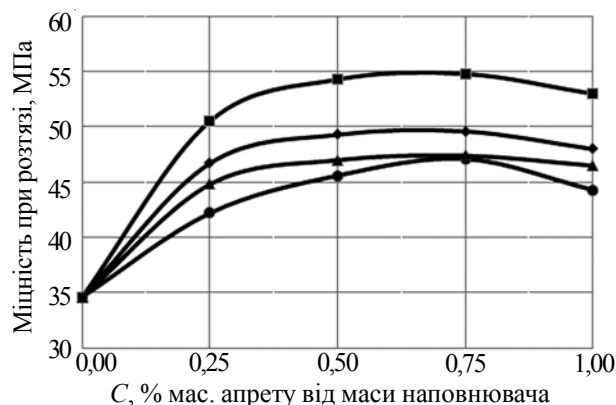


Рис. 1. Залежність міцності при розтязї отриманих композиційних матеріалів від природи апрету (номер кривої відповідає номеру апрету з табл. 1)

фізико-механічних властивостей отриманих композитів. Колонка фізико-механічних показників композиційних матеріалів без використання апретів відповідає властивостям вихідного композиційного матеріалу з вмістом 30 % мас. гідроксиду алюмінію, попередньо не обробленого апретами.

Як бачимо з даних рис. 1, 2 (при досягненні найвищих характеристик міцності при розтязї та ударної в'язкості за Шарпі), оптимальна кількість витрат апрету становить приблизно 0,75 % мас. від маси наповнювача. Криві залежності цих показників від кількості витрати апрету мають екстремальний характер, аналогічний отриманим у роботі [4], що свідчить про ідентичність процесів, які мають місце при формуванні матеріалу у процесі лиття під тиском, з максимальним досягненням показників при витраті 0,75 % мас. кожного з апретів від маси наповнювача. Подальше зростання кількості витраченого апрету (більше 0,75 % мас.) вже не приводить до росту показників міцності при розтязї та ударної в'язкості за Шарпі, а навпаки – провокує їх спад. Тобто залишок апрету вже починає виконувати

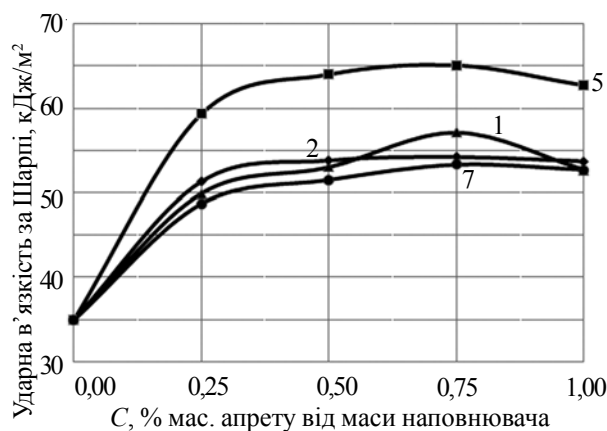


Рис. 2. Залежність ударної в'язкості за Шарпі отриманих композиційних матеріалів від природи апрету (номер кривої відповідає номеру апрету з табл. 1)

функцію пластифікатора, руйнуючи частину фізичних взаємодій, які повинні були реалізуватися.

Разом з тим, природа використаної як апрет сполуки, як бачимо, істотно впливає на досягнення максимальних характеристик міцності при розтязі та ударної в'язкості за Шарпі. Наприклад, у ряду використаних апретів 1, 2, 5, 7 спочатку, при заміні в молекулі ТБТ двох бутоксигруп біля атома титану на акрилатацилоксильний та стеаратацилоксильний радикали, спостерігали зростання міцності при розтязі та ударної в'язкості за Шарпі від 34,6 МПа і 34,9 кДж/м<sup>2</sup>; відповідно для зразка з неапретованим наповнювачем до 47,1 МПа і 57,1 кДж/м<sup>2</sup> (апрет 1) і до 49,6 МПа та 54,2 кДж/м<sup>2</sup> (апрет 2). Подальша заміна ще однієї бутоксигрупи біля атома титану в молекулі апрету на акрилатацилоксильну (апрет 5) приводить до отримання композитів з найбільшими значеннями міцності при розтязі (54,8 МПа) та ударної в'язкості за Шарпі (65,1 кДж/м<sup>2</sup>).

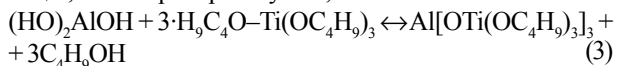
Подальше збільшення в молекулі апрету кількості акрилатацилоксильних груп до трьох (апрет 7) призводить вже до отримання композиційних матеріалів з нижчими значеннями механічних властивостей (міцність при розтязі 47,4 МПа та ударна в'язкість за Шарпі 53,3 кДж/м<sup>2</sup>).

Якщо розглянемо вплив на міцнісні характеристики отриманих композиційних матеріалів кількості стеаратацилоксильних радикалів біля атома титану (апрати 1–3, 6, табл. 1) і кількісної частки таких апретів на наповнювачі, то отримані закономірності мають аналогічний характер. Спочатку, при заміні в молекулі ТБТ (апрет 1) двох бутоксигруп біля атома титану на акрилатацилоксильну і стеаратацилоксильну (апрет 2) максимальні значення міцності при розтязі та ударної в'язкості за Шарпі зростають до 49,6 МПа і 54,2 кДж/м<sup>2</sup> відповідно. Введення в молекулу апрету ще однієї стеаратацилоксильної групи, замість бутоксилової (апрет 3) приводить до зростання відповідних показників композиційного матеріалу до 53,5 МПа і 63,4 кДж/м<sup>2</sup>. Однак, при заміні третьої бутоксигрупи в молекулі апрету на стеаратацилоксильний радикал (апрет 6), спостерігали аналогічне розглянутому зниження максимального досягнутих показників механічних властивостей до 52,7 МПа і 60,3 кДж/м<sup>2</sup> відповідно. І хоча різниця величин механічних показників композиційних матеріалів не істотна, однак слід відмітити, що у випадку збільшення біля атома титану у молекулі використаного апрету кількості акрилатацилоксильних груп (до трьох) отримані вищі механічні показники композитів.

Аналізуючи дані фізико-механічних показників отриманих композиційних матеріалів з використанням апретів 1–3, бачимо, що наявність біля атома титану в ТБТ (апрет 1) більшої кількості реакційноздатних бутоксигруп, всупереч очікуваному перебігу реакції за схемою 2 і формуванню з поверхнею наповнювача хімічних σ-зв'язків, призводить до отримання композиційних матеріалів з нижчими показниками. Це може

побічно свідчити, що очікувана хімічна реакція переетерифікації між гідроксильними групами біля атома алюмінію і бутоксильними біля атома титану або відбувається дуже повільно, і частка вкладу зв'язків =Al–O–Ti≡, що виникають внаслідок неї, дуже мала, або за умов короткочасного нагрівання при литті під тиском вона зовсім не має місця.

Для пояснення цього питання була проведена реакція, за лабораторних умов, за схемою:



за відповідного мольного співвідношення.

Вихідні компоненти завантажували у реактор і при постійному перемішуванні нагрівали. Виділення побічного продукту реакції (бутанолу) спостерігали у діапазоні температур суміші у реакторі від 125 до 150 °С. При подальшому нагріванні до 170 °С виділення бутанолу не спостерігали. При охолодженні і припиненні перемішування суміш розділилась на два прошарки: верхній – прозору, в'язку, забарвлену в коричневий відтінок рідину з вмістом бутоксигруп на рівні 76,5 % мас. (для ТБТ їх кількість становила 85,8 % мас.); нижній – випав в осад, білий порошок. Рідина після аналізу відповідала показникам продукту часткової гідролітичної конденсації ТБТ водою за мольного співвідношення ТБТ : вода, рівного 1,0:0,3 [11]. Промитий тричі толуолом і висушений до постійної маси за  $T = 130$  °С білий осад, за ІЧ-спектрами, практично не відрізняється від ІЧ-спектрів гідроксиду алюмінію (рис. 3), за винятком різкого зменшення інтенсивності лінії поглинання в області 3600÷3200 см<sup>-1</sup>, характерної для –ОН-групи у вихідному гідроксиді алюмінію, яка зв'язана внутрішньо молекулярним водневим зв'язком, що свідчить про зменшення таких груп у сполуці. Кількість білого порошку становила 3,22 г (із завантажених 4,46 г гідроксиду алюмінію у реактор), однак на 10 % мас. більше

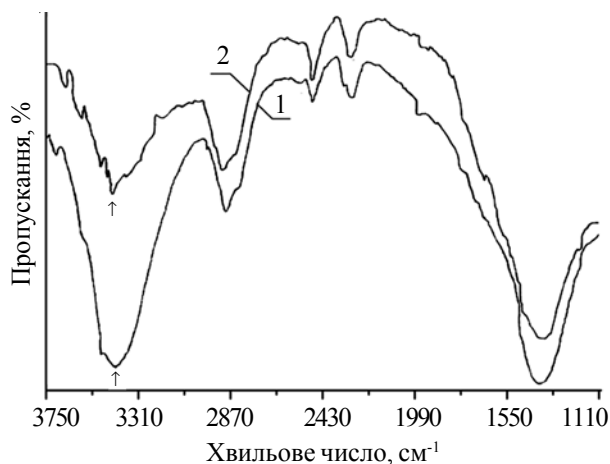
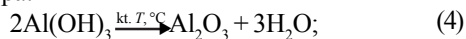


Рис. 3. ІЧ-спектри гідроксиду алюмінію (1) і промитого та висушеного до постійної маси білого осаду після конденсації ТБТ водою (2)

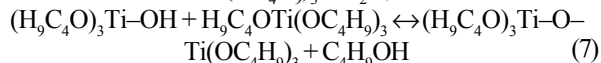
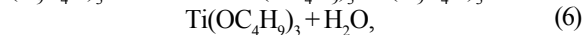
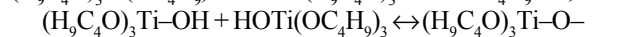
теоретичного значення (2,91 г), гідроксид алюмінію, за рахунок відщеплення води, повністю перетворився в  $Al_2O_3$ .

Отже, реакція ТБТ з гідроксидом алюмінію скоріш за все відбувається одночасно за декількома напрямками:

– дегідратація гідроксиду алюмінію за наявності ТБТ як каталізатора:



– гідролітична конденсація ТБТ під дією виділеної води:



та ін.

Бутоксистерии ортотитанової кислоти в цій реакції виступають на першій стадії як каталізатори дегідратації, що давно відомо при їх використанні у реакції естерифікації. Це підтверджується ще і тим фактом, що, за відсутності ТБТ, прогрівання гідроксиду алюмінію до 170 °С не супроводжується виділенням води (маса зразка до і після такого прогрівання однакова).

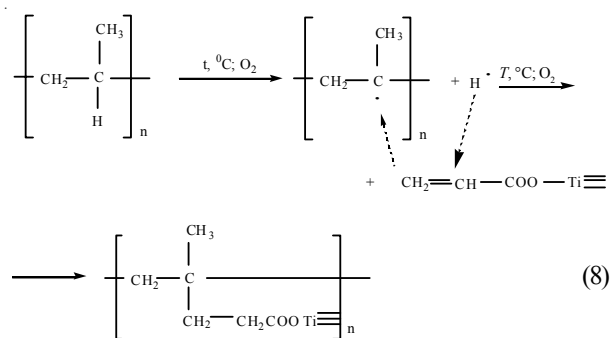
Щодо питання можливості реалізації за схемою (3), з утворенням сполук зі зв'язком  $=Al-O-Ti\equiv$ , то однозначного підтвердження немає (необхідні додаткові дослідження). Згідно з рядом електронегативності за шкалою Полінга [12], алюміній і титан мають однакове значення електронегативності (1,5) та у зв'язку  $=Al-O-Ti\equiv$  вони однаково впливають на кисень, але свідчень у літературі про реалізацію реакції за схемою (3) немає.

Враховуючи те, що в розчини використаних апретів (сполуки 2÷7) ініціатори радикального типу не вводили і полімеризуватися акрилатацилоксильним групам біля атома титану немає з чим і неможливо, то отримані позитивні результати можна пояснити таким чином:

– в основному ланцюзі поліпропілену кожний другий атом вуглецю – третинний, і водень біля нього найбільш легко може піддаватися окиснювальним процесам, особливо за температури вище 100 °С;

– таке окиснення під дією кисню повітря супроводжується зниженням молекулярної маси полімеру, підвищенням відносного подовження і погіршенням інших характеристик, а також утворенням у продуктах деструкції пероксидних, гідроксильних, кислотних, альдегідних та інших функціональних груп і вільних радикалів; – і хоча за відсутності ініціаторів радикального типу окиснювальні реакції під дією радикалів, що утворюються через кисень повітря, відбуваються значно повільніше, цей шлях модифікації поліпропілену за рахунок прищеплення полярних ненасичених мономерів (акрилонітрилу, стиrolу) вже давно використовується [7].

Виходячи з уже відомого механізму можна припустити, що при литті під тиском дослідних зразків композиційного матеріалу, у них має відбуватися реакція за схемою:



Частка таких реакцій буде істотно залежати від температури і часу прогрівання матеріалу при литті під тиском. Крім того, свій вклад у підвищення фізико-механічних властивостей дослідних зразків, отриманих наповнених композиційних матеріалів на основі поліпропілену, вносить атом титану у структурі апрету, який реалізує координаційні взаємодії з атомами кисню сполук, що виникають, внаслідок окиснювальних процесів при литті під тиском. Як відомо [8, 9], такі координаційні зв'язки не поступаються за міцністю хімічним  $\sigma$  зв'язкам.

У будь-якому випадку, сумарний ефект від усіх вище

Таблиця 2. Вплив кількості і природи апретів з гідроксидом алюмінію на горючість композитів на основі поліпропілену (ступінь наповнення 30 % мас.)

Апреди	Кількість апрету на гідроксиді алюмінію, % мас.				
	0,00	0,25	0,50	0,75	1,00
дибутоксистеаратацилоксиакрила тацилокси титан	25	16	16	15	16
ди(бутоксиді)ді(акрилатацилокси)титан	25	14	13	12	13
бутоксистеаратацилоксиакрила тацилокси титан	25	14	14	13	13
бутоксидистеаратацилоксиакрила тацилокси титан	25	15	15	15	14
тристеаратацилоксиакрилатацилокси титан	25	15	14	14	14
стеаратацилокси триакрилатацилокси титан	25	17	17	16	16

розглянутих хімічних реакцій і фізичних взаємодій, що мають місце в процесі лиття під тиском нового композиційного матеріалу на основі поліпропілену, за  $T = 210 \pm 230$  °С, має позитивний характер і дає змогу отримувати їх з вищими міцнісними характеристиками.

На останньому етапі досліджень, згідно з методикою [6], були проведені дослідження зразків отриманих матеріалів з визначення їх стійкості до горіння. Результати дослідів наведені в табл. 2.

З отриманих результатів бачимо, що при наповненні композиції 30 % мас. гідроксиду алюмінію отримані зразки, у відповідності з [6], відносять до першого класу за методом UL-94 (важкозапальні), оскільки час самостійного горіння зразків становить менше 30 с.

Як показано в роботі [10], для отримання повністю не горючого композиційного матеріалу, ступінь наповнення необхідно збільшити до 50 % мас., але в такому випадку будемо отримувати композиційний матеріал з нижчими фізико-механічними властивостями.

#### Висновки.

Отже, виконані дослідження свідчать, що:  
– використання як апрету для гідроксиду алюмінію

похідних бутоксиестерів ортотитанової кислоти і суміші акрилової або стеаринової кислот одночасно, дає змогу отримувати композиційні матеріали на основі поліпропілену з більш високими характеристиками, в порівнянні з використанням апретів, у яких біля атома титану має місце тільки один вид ацильних радикалів;  
– використання похідних бутоксиестерів ортотитанової кислоти – продуктів переестерифікації ТБТ одночасно двома, різної природи, типами монокарбонових кислот, хімічні реакції між гідроксильними групами біля атома алюмінію наповнювача і бутоксильними біля атома титану апрету, не відбуваються;

– підвищення міцнісних характеристик композиційних матеріалів зумовлено як хімічною взаємодією акрилат-ацилоксильних груп біля атома титану апрету з радикалами, які виникають у молекулі поліпропілену, так і зростанням вкладу нового типу фізичних взаємодій в системі, за рахунок формування координаційних взаємодій між атомом титану (апрету) і електронегативним киснем продуктів деструкції поліпропілену, наповнювача та  $\pi$ -зв'язком акрилатацилоксильних радикалів і поляризованого зв'язку ( $\equiv \text{TiO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ ) сусідніх молекул апрету.

## Література

1. Микуленок И.О. Классификация термопластических композиционных материалов и их наполнителей // Пласт. массы. – 2012. - №9. – С. 29-37.
2. Берлин, А.А., Вольфсон С.А., Ошмян В.Г. Принцип создания композиционных полимерных материалов. – М.: Химия, 1990. – С. 57-58.
3. Данилина Л.И., Мишина Е.И., Тростянецкая В.Л., Скрипко Л.А., Новиков С.И. Применение титанорганических соединений в качестве апретов для тригидрата оксида алюминия // Пласт. массы. – 1987. - №12. – С. 39-40.
4. Баштаник П.І., Кузьменко М.Я., Кузьменко С.М., Головань А.Г. Дослідження властивостей композиційних матеріалів на основі поліпропілену, наповненого гідроксидом алюмінію // Вопр. химии и хим. технологии. – 2015. - №6. – С. ?
5. Баштаник П.И., Овчаренко В.Г. Базальтопластики антифрикционного назначения на основе полипропилена // Механика композитных материалов. – 1997. – 33, № 3. – С. 417-421.
6. Баштаник П.І., Кузьменко М.Я., Кузьменко С.М., Гоніна Г.М., Євтушенко Я.І., Шпатакова Г.В. Композиційні матеріали на основі поліпропілену, армованого апретованим базальтовим волокном // Вопр. химии и хим. технологии. – 2014. - №1. – С. 57-61.
7. ГОСТ 28157-89. Метод определения стойкости к горению. - Введ. 1990-01-07. - М.: Гос. комитет СССР по стандартам, 1989. - 10 с.
8. Амброж И. Полипроплен: пер. со словацкого В.А. Егорова. / Под ред. Пилиповского В.И., Ярцева И.К. – Л.: Химия, 1967. - 316 с.
9. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполненных полимеров. – М.: Химия, 1991. – 259 с.
10. Энциклопедия полимеров. – М.: Совр. Энциклопедия, 1972. - №1. - 1224 с.
11. Кузьменко С.Н, Бурмистр М.В., Кузьменко Н.Я. Синтез и свойства продуктов гидролитической конденсации тетрабутоксититана // Вопр. химии и хим. технологии. – 2007. - №1. – С. 67-70.
12. Андрианов К.А., Хананашвили Л.М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. – М.: Химия, 1973. - 400 с.

Надійшла до редакції 10 лютого 2016 р.

## Влияние природы ацилрадикалов и их соотношения в структуре титаносодержащего апрета на свойства композитов на основе полипропилена

П.И. Баштаник<sup>1</sup>, Н.Я. Кузьменко<sup>1</sup>, С.Н. Кузьменко<sup>1</sup>, Н.Н. Ласковенко<sup>2</sup>, А.Г. Головань<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

7, вул. Ю. Гагаріна, Дніпропетровськ, 49005, Україна

<sup>2</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна; nilla.laskovenko@gmail.com

*Приведены результаты исследований свойств композитов на основе полипропилена, наполненных гидроксидом алюминия, предварительно обработанного продуктами переэтерификации тетрабутоксититана смесью акриловой и стеариновой кислот в разном мольном соотношении. Такой ряд используемых апретов имеет в своей структуре возле атома титана одновременно реакционноспособные буюксигруппы, акрилатацилоксильные и стеаратацилоксильные радикалы, что позволяет получить негорючие композиционные материалы с более высокими величинами прочности при растяжении (до 51,3 МПа) и ударной вязкостью по Шарпи (до 65,3 кДж/м<sup>2</sup>). Повышение прочностных характеристик композиционных материалов обусловлено как химическим взаимодействием акрилатацилоксильных групп около атома титана апрета с радикалами, которые появляются в молекуле полипропилена, так и увеличением вклада физических взаимодействий атома титана ( апрета) и электроотрицательным кислородом продуктов деструкции полипропилена, наполнителя и π-связью акрилатацилоксильных радикалов и поляризованной связи ( $\equiv\text{TiO}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$ ) соседних молекул апрета.*

**Ключевые слова:** полипропилен, гидроксид алюминия, апрет, свойства, композит.

## Influence of acyl radicals and their ratio in the structure of the device containing titanium on the properties of filled polypropylene

P.I. Bashtanyk<sup>1</sup>, M.Ya. Kuzmenko<sup>1</sup>, S.M. Kuzmenko<sup>1</sup>, N.M. Laskovenko<sup>2</sup>, A.G. Golovan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>State University of Chemical Technologist

7, Yu. Gagarin str., Dnipropetrovs'k, 49005, Ukraine

<sup>2</sup>Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

*The results of investigations of the properties of polypropylene thermoplastics filled hydroxide aluminum, pretreated products pereetyryfikatsiyi tetrabutxytitanium mixture of acrylic acid and stearic acid in different molar ratio. This dressing has a number usable in the structure around titanium atom simultaneously reaction capable butoxygroup and akrylat- and stearatatsylni- radicals possible to obtain less combustible composite materials with increased magnitude of durability at expansion (to 50,0 MPa), with impact viscosity according to Sharpy (up to 60,2 KJ/m<sup>2</sup>) Increasing strength characteristics of composite materials is caused both cemical interaction of acrylate acyloxy groups at appret titanium atom with radicals which appear in a polypropylene molecule and incrasid of the part of physical interactions between titanium(an appret) and electronegatsve oxyden the products of polypropylene destruction, a filler and an- bond of acrylacyloxyl radikals and a polarized bond ( $\equiv\text{TiO}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$ ) of neighbor appret molecules.*

**Keywords:** polypropylene, hydroxide aluminium, impregnation, properties, composite.