

УДК 667.64:678.026

В.Левицький

Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СТУПЕНЯ ЗШИВАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ОПРОМІНЕНИХ УЛЬТРАФІОЛЕТОМ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ

Встановлено, що гелеутворення у процесі зшивання епоксидних композицій, а також адгезійна міцність і залишкові напруження матеріалів на їх основі залежать як від кількісного складу, так і від магнітної і хімічної природи наповнювачів. У результаті досліджень показано, що введення у полімерну композицію дисперсних часток неорганічної природи та ультрафіолетова модифікація композицій дозволяє направлено регулювати властивості композитних матеріалів за рахунок керування ступенем зшивання епоксидної матриці.

Ключові слова: ступінь зшивання, епоксикомпозит, ультрафіолетова модифікація.

V. Levitskiy

RESEARCH DEGREE OF SEWING TOGETHER AND PROPERTIES EPOXYCOMPOSITES EXPOSED OF ULTRAFIOLET RAYS

It is set that gel-formation in the process of sewing together epoxycomposites, and also adhesion durability and remaining tensions of epoxycomposites depend both on quantitative composition and from magnetic and chemical nature of fillers. It is shown as a result of researches, that introduction in polymeric composition dispersion particles inorganic nature and ultraviolet modification compositions allows substantially regulate a structure and properties of composite materials.

Key words: degree of sewing together, epoxycomposite, ultraviolet modification.

Вступ. Основними вимогами, які ставляться до виробів і покриттів на основі епоксидних композитних матеріалів (КМ), є підвищення їх структурно-механічних характеристик, зокрема – адгезійної та когезійної міцності, причому важливе значення має підвищення ступеня зшивання композиту [1, 2]. Підвищення фізико-механічних властивостей та експлуатаційних характеристик при формуванні епоксидних композитів пов'язано з рядом труднощів. Це, у першу чергу, зумовлено особливістю фізико-хімічних взаємодій при проходженні процесів зшивання у багатокомпонентних системах, а також кінетичною неоднорідністю і термодинамічною нерівновагою градієнтних систем на різних етапах формування КМ.

Цікавим з наукової точки зору і перспективним у напрямку розробки нових КМ є шляхи активації олігомерних композицій на попередній стадії їх формування. Серед таких способів активації олігомерів з метою підвищення фізико-механічних властивостей КМ найбільш розповсюдженими є електрогідролітична, ультразвукова обробка і різні види опромінення. Це, зокрема, - радіаційне, ультрафіолетове, опромінення електронами, α , β , γ – променями [3-5]. Нанесення на металеву основу попередньо модифікованої олігомерної композиції забезпечує не тільки підвищення ступеня зшивання матеріалу та прискорення їх зшивання, особливо при термічному режимі тверднення, але й покращує фізико-хімічну взаємодію на межі поділу фаз “олігомер – наповнювач”, “олігомер – основа”. Це сприяє підвищенню адгезійної міцності та когезійних властивостей КМ внаслідок збільшення об'єму матеріалу матриці, що знаходиться у стані поверхневих шарів.

Виходячи з вищесказаного, а також з результатів власних досліджень [6] і результатів експериментів авторів [7], перспективним з точки зору покращення фізико-механічних властивостей композитів є використання фотохімічного методу модифікації матеріалу.

Встановлено [7], що, поглинувши квант ультрафіолетового світла, молекула зв'язувача переходить у збуджений стан, що характеризується утворенням вільних радикалів. Подальші їх реакції між собою чи з активними центрами на поверхні дисперсних часток визначають властивості полімеркомпозита після його формування у виробі. Виходячи з цього, у роботі проведено дослідження впливу ультрафіолетового опромінення (УФО) олігомерних епоксидних композицій, що містять наповнювачі різної хімічної і магнітної природи, на процес зшивання олігомерів епоксидної матриці і утворених вільних радикалів у поверхневих шарах навколо дисперсних часток. Припускали, що ступінь гелеутворення гетерогенних систем буде визначати адгезійну та когезійну міцність КМ.

Мета роботи – дослідити комплексний вплив ультрафіолетового опромінення, його тривалості та магнітної природи наповнювача на процеси гелеутворення, адгезійну міцність та залишкові напруження КМ.

Матеріали та методика досліджень. Об'єктом дослідження вибрано полімеркомпозитні матеріали на основі епоксидно-діанового олігомеру ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується високою адгезійною та когезійною міцністю, незначною усадкою і технологічністю при нанесенні на довговимірні поверхні складного профілю, розвинутою сировинною базою. Враховуючи великі габаритні розміри і масу, складний профіль поверхні типових деталей машин і механізмів, а також умови нанесення покриттів для зшивання епоксидних композицій, використано твердник ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє формувати матеріали при кімнатних температурах.

Для дослідження впливу магнітних властивостей наповнювача на величину гель-фракції у зв'язувачі, адгезійну міцність і залишкові напруження у КМ було вибрано порошки газової сажі (ГС - ферромагнетик), оксиду хрому (парамагнетик) і електрокорунду (діамагнетик) з дисперсністю 8-10мкм.

Формування зразків для випробувань на адгезійну міцність проводили за режимом формування клейового з'єднання циліндричних зразків із сталі Ст.3 та їх витримці протягом 36год. при нормальних умовах і температурній обробці при $T=393\pm 2\text{K}$ протягом 2год., витримували зразки при нормальних умовах протягом 60год. з наступним проведенням випробувань. Після гідродинамічного суміщення інгредієнтів композицій (до введення твердника) проводили УФО суміші. Після цього додавали твердник і перемішували до утворення однорідної суміші протягом кількох хвилин.

При вивченні адгезійних властивостей КМ до металевої поверхні сталі Ст.3 досліджували, по-перше, вплив природи наповнювача у композиті, по-друге, величини наважки опроміненої композиції на руйнівне напруження при рівномірному відриві (σ_a) пари склеєних встик зразків. Дослідження проводили згідно з ГОСТ 14760-69, вимірюючи зусилля відриву клейових з'єднань сталевих зразків на розривній машині Р-5 при швидкості навантаження 10Н/с. Залишкові напруження визначали консольним методом. Ступінь зшивання композитів визначали за вмістом у зразку гель-золь-фракції з допомогою екстрактора Сокслета, що працює в автоматичному режимі [8].

Обговорення експериментальних результатів досліджень. Експериментально встановлено (рис. 1), що криві залежності гель-фракції КМ, наповнених частками ГС, оксиду хрому та електрокорунду від тривалості УФО повністю узгоджується із аналогічною залежністю фізико-механічних властивостей епоксикомпозитів від часу модифікації. Аналіз результатів досліджень гель-фракції ЕКМ показує, що на початковому етапі УФО ($\tau = 2-10\text{хв.}$) композицій, які містять ГС і оксид хрому, призводить до зниження гелеутворення у КМ. Однак подальше опромінення композицій (до $\tau = 18-20\text{хв.}$) забезпечує підвищення величини гель-фракції з 96.8 до 98.3% у КМ, які містять ГС. У КМ, наповнених оксидом хрому, такого ж часу опромінення величина гель-фракції збільшується з 96.8 до 98.1%. Це свідчить про зростання ступеня зшивання матеріалу матриці у поверхневих шарах навколо наповнювача лише при оптимальних режимах УФО. Навпаки, використання як наповнювача електрокорунду забезпечує незначне зростання гель-фракції на початкових етапах опромінення ($\tau = 5-8\text{хв.}$). Подальше збільшення тривалості УФО призводить до зменшення відсотка гелеутворення у КМ з таким наповнювачем, що повністю узгоджується з

результатами досліджень фізико-механічних властивостей КМ [6]. Отримані результати структурних і фізико-механічних досліджень пояснюють фізико-хімічними процесами, що проходять в епоксидних композиціях при ультрафіолетовій модифікації, а також впливом часток наповнювача на процеси структуроутворення у матеріалі.

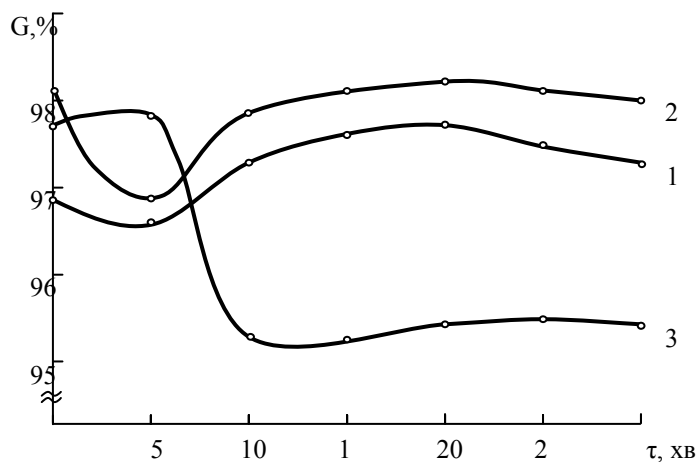


Рисунок 1 - Вплив тривалості УФО епоксидних композицій на величину гель-фракції у КМ, що містять (50 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли): 1 – газова сажа; 2 – оксид хрому; 3 – електрокорунд

Відомо [7, 9, 10], що фотохімічна модифікація, тобто ультрафіолетове опромінення олігомерних композицій, проявляється через фізичне зшивання або прищеплення новоутворених вільних радикалів до макромолекул або поверхні дисперсних часток. Крім того, одночасно проходять процеси поверхневого і об'ємного окислення активних макромолекул і збуджених вільних радикалів. Вказані процеси відбуваються одночасно, але з різною ефективністю, відносно характеристик матриці, залежно від різних чинників. Це, зокрема, - вміст і природа наповнювача, тривалість УФО, температура, вологість зовнішнього середовища та ін. При цьому зазначимо, що, як показано вище (рис.1), важливий вплив на гелеутворення має вміст наповнювача, який спричиняє “тіньовий ефект” або екранування [7], природа наповнювача і тривалість модифікації. Висока активність дисперсних добавок (хімічна, термодинамічна, кінетична, магнітна) внаслідок значної кількості активних центрів на поверхні наповнювача забезпечує інтенсивну міжфазову взаємодію при зшиванні КМ [2,6]. При цьому опромінення композицій приводить до утворення активних радикалів, які мають високу рухливість. Це, у свою чергу, забезпечує перехід більшого відсотка олігомера, порівняно з вихідним (немодифікованим) КМ, у стан поверхневих шарів, що позначається на ступені гелеутворення КМ (рис.1). Однак одночасне фотоокиснення вільних радикалів, тобто їх взаємодія з акцепторами повітряного середовища, зокрема, з киснем, призводить до блокування таких радикалів зразу ж після їхнього утворення. Такі процеси проходять спочатку на поверхні композиції, що модифікується, але в подальшому, при збільшенні тривалості опромінення, процеси окиснення, як і деструкції макромолекул з утворенням вільних радикалів, розповсюджуються в об'єм олігомерної композиції [7]. Тобто відбувається ланцюгова реакція навіть і після припинення дії УФО – “пост-ефект”. При цьому зазначимо, що одночасна конкуруюча взаємодія вільних радикалів з наповнювачем або з молекулами кисню, а також часові параметри “пост-ефекту” суттєво залежать від активності самих дисперсних часток.

Авторами [7] висловлено припущення про недоцільність введення добавок при значному вмісті у матрицю при УФО у зв'язку з можливим екрануванням частками проходження ультрафіолетового світла в об'єм зв'язувача. Однак, як зазначалося вище, для значного підвищення фізико-механічних властивостей КМ необхідно вводити у зв'язувач не менше 50-80 мас.ч. наповнювача на 100 мас.ч. ЕД-20. Крім того, відзначимо активний вплив “збудженого” під дією УФО наповнювача на швидкість і ступінь фізико-хімічної взаємодії на межі поділу фаз. Виходячи з цього, наступним етапом було дослідження явища “тіньового

ефекту” і його впливу на перебіг процесів утворення вільних радикалів та їхньої взаємодії з частками наповнювача.

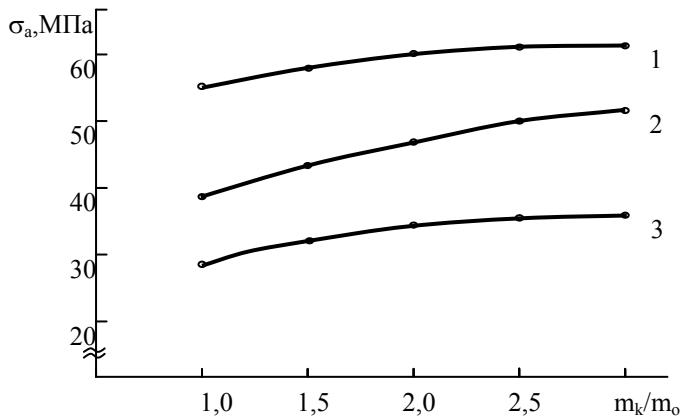


Рисунок 2 - Залежність адгезійної міцності КМ від відносної величини обробленої УФО наважки m_k/m_0 ($m_0=100$ г): 1 – ГС; 2 – оксид хрому; 3 – електрокорунд

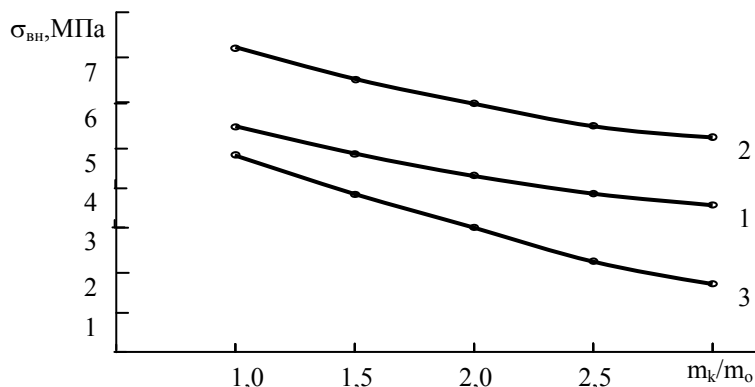


Рисунок 3 - Залежність залишкових напружень у КМ від відносної величини обробленої УФО наважки m_k/m_0 ($m_0=100$ г.): 1 – ГС; 2 – оксид хрому; 3 – електрокорунд

Зазначимо (рис. 2, 3), що вміст наповнювача становив 50мас.ч. на 100мас.ч. епоксидної смоли, тривалість опромінення - $\tau = 20 \pm 0.2$ хв., при цьому змінювали лише об'єм опромінених композицій. Експериментально встановлено, що збільшення об'єму опроміненої епоксидної смоли (m_k/m_0) у три рази призводить до зменшення адгезійної міцності матриці з 49.42 до 49.39МПа, а залишкові напруження зростають з 2.44 до 2.48МПа. Така різниця у показниках фізико-механічних властивостей знаходиться у межах похибки експерименту, що свідчить про достовірність отриманих результатів. Крім того, встановлено суттєве зростання адгезійної міцності (на 12-32%) та зниження залишкових напружень (на 24-34%) КМ з наповнювачем після збільшення об'єму УФО наважки у три рази. Отримані результати досліджень свідчать про вплив на фізико-хімічну взаємодію самого наповнювача. Активність останнього зростає під дією УФО. Зауважимо, що під збільшенням величини наважки розуміємо зростання кількості наповнювача й олігомеру по товщині матеріалу, що опромінюється, при цьому вміст часток в одиниці об'єму матриці, площа поверхні, яка опромінюється, залишаються сталими. Виходячи з цього, кількість фотонів УФ-світла, що попадають на одиницю площі поверхні композиції, залишається також сталою, і, отже, основне значення у покращенні властивостей КМ внаслідок опромінення має “пост-ефект”.

Виходячи з цього, можна стверджувати, що явище “тіньового ефекту” якщо і має місце на початкових стадіях опромінення композиції з відносно високим вмістом дисперсного

наповнювача, однак воно нівелюється внаслідок процесів утворення та рекомбінації вільних радикалів за рахунок “пост-ефекту” та активного впливу добавок на процеси взаємодії твердої поверхні з вільними радикалами при опроміненні композицій ультрафіолетом.

Висновки. Експериментальними дослідженнями доведено ефективність попередньої обробки гетерогенних композицій ультрафіолетовим опроміненням з метою покращення гелеутворення і фізико-механічних властивостей КМ. Встановлено, що важливе значення для підвищення вказаних властивостей має тривалість УФО ($\tau = 18-20$ хв.), вміст (50 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли) і природа дисперсного наповнювача. При цьому для отримання матеріалу з високими експлуатаційними характеристиками слід вибирати комплекс факторів: ультрафіолетове опромінення, її тривалість та наповнювачі, що мають феро- і парамагнітні характеристики, які відзначаються високою хімічною, термодинамічною і кінетичною активністю. Це забезпечує покращення взаємодії на межі поділу фаз, що приводить до високих показників вмісту гель-фракції у матеріалах з 96.8 до 98.3%.

Встановлено, що введення великої кількості наповнювача призводить до явища “тіньового ефекту” або екранування проходження променів частками наповнювача під час УФО композицій. При цьому зауважимо, що вказане явище не призводить до погіршення властивостей матеріалу, внаслідок активації поверхні добавок, що, у свою чергу, покращує взаємодію радикалів з активними центрами на їх поверхні. Цьому також сприяє подальше утворення радикалів після припинення УФО (“пост-ефект”), що, у свою чергу, забезпечує підвищення гелеутворення у КМ. Зазначимо, що явище “пост-ефекту” при УФО гетерогенних композицій на початковій стадії формування матеріалу до теперішнього часу вивчено ще не достатньо, а механізм впливу природи дисперсних наповнювачів на фізико-хімічні процеси при зшиванні КМ після припинення ультрафіолетової модифікації потребує більш детального дослідження у майбутньому.

Література

1. Довгяло В.А., Юркевич О.Р. Композиционные материалы и покрытия на основе дисперсных полимеров.- Мн.: Наука і техніка, 1992.-256с.
2. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров.-М.: Химия, 1989.-192с.
3. Шляпинтох В.Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров.-М.:Химия, 1979.-343с.
4. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов.-Л.:Химия, 1974.-173с.
5. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров.-М.:Мир, 1978.-675с.
6. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Бадищук В.І. Дослідження впливу ультрафіолетового випромінювання та магнітної природи наповнювачів на властивості епоксинаповнених матеріалів // Вопросы химии и химической технологии.-2004, №3.-С.101-104.
7. Ліцов М., Ліцов А., Максимова О. Застосування полімеризаційноздатних рідких систем та двошарових полімерних стрічок з активною поверхнею для протикорозійного захисту трубопроводів // Фізико-хімічна механіка матеріалів.- 2004.-Т.1.-№4.-С.396-400.
8. Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. М.А. Куренкова.-М.:Химия, 1995.-256с.
9. Качан А.А. Фотохимически сшитые термоусаживающиеся изделия для защиты трубопроводов от коррозии / В кн.: Радиационная химия и технология мономеров и полимеров.-К.:Наукова думка, 1985.-С.220-225.
10. Качан А.А., Шрубович В.А. Фотохимическое модифицирование синтетических полимеров.-К.:Наукова думка, 1973.-148с.

Одержано 09.04.2009 р.