

УДК 667.64:678.026

В. Федоров¹, докт. техн. наук; О. Шкодзінський², канд. техн. наук;**Л. Білий¹, канд. техн. наук**¹*Фізико-механічний інститут НАНУ імені І.Карпенка*²*Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя*

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕОЛОГІЧНИХ І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТРИЦІ ДЛЯ ЕПОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ

Досліджено реологічні і фізико-механічні властивості пластифікованої епоксидної матриці. Запропоновано шляхи поліпшення властивостей полімеркомпозитних матеріалів внаслідок попередньої пластифікації епоксидного олігомера аліфатичною смолою. Встановлено, що введення пластифікатора при оптимальній концентрації при експериментально встановлених режимах термообробки поліпшує властивості матеріалу матриці завдяки зміні кінетики структуроутворення і формування композитів з високим ступенем зшивання.

Умовні позначення

ПКП – полімерні композитні покриття;

ЕД-16 – епоксидна діанова смола марки 16;

q – концентрація наповнювача, мас.ч.;

ПЕПА – поліетиленполіамін;

ДЕГ-1 – аліфатична смола.

Вступ. Розробка полімеркомпозитних покриттів (ПКП) з необхідними механічними властивостями вимагає вивчення та аналізу фізико-хімічних процесів, що виникають на межі поділу фаз “полімер – наповнювач” і визначають особливості формування структури системи. Відомо, що структура композитів і їхні властивості суттєво залежать від характеру міжмолекулярної взаємодії на межі поділу фаз і визначаються властивостями основних компонентів системи - полімерної матриці і наповнювачів [1]. При цьому функційні властивості епоксидних олігомерів дозволяють формувати полімерні матриці на їх основі з необхідними реологічними, адгезійними, теплофізичними характеристиками. Це дозволяє їх ефективно використовувати у вигляді в'язучих для створення композитів з високими експлуатаційними характеристиками.

Однак авторами [2] показано, що полімерні матриці для ПКП повинні відповідати комплексу експлуатаційних вимог. Тому при розробці і виборі оптимального складу в'язучого необхідно враховувати такі фактори, як міцність, пластичність, твердість, технологічність та економічність покриттів. У зв'язку з цим як в'язуче для ПКП поряд з традиційними епоксидними смолами часто використовують композиції сумісних епоксидних олігомерів. Перспективним у цьому плані є використання пластифікаторів або сумішей несумісних олігомерів, що дозволяє поліпшити як реологічні, так і фізико-механічні властивості захисних покриттів.

Метою роботи є дослідження впливу інградієнтів в'язучого на реологічні і фізико-механічні властивості епоксидної матриці.

Матеріали і методика досліджень. Як базовий компонент для полімерної матриці вибрано низькомолекулярну епоксидно-діанову смолу ЕД-16 (ГОСТ 10687-76), яка характеризується поєднанням фізико-механічних властивостей: висока адгезійна міцність та стійкість до теплових змін, мала усадка, відсутність виділення летючих речовин. Враховуючи великі габаритні розміри і масу, складний профіль поверхні технологічного устаткування, для затвердження епоксидних композицій використаний твердник холодного затвердження – поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-02-594-73). Кількість використовуваного твердника у в'язучому змінювалась від 8 до 13 мас.ч на 100 мас.ч. епоксиднодіанової смоли.

З метою поліпшення експлуатаційних характеристик епоксидну матрицю пластифікували аліфатичною смолою ДЕГ-1 (ТУ 6-05-1645-73), яка є дигліцидиловим ефіром диетиленгліколю. Кількість пластифікатора у в'язучому не перевищувала 50 мас.ч. на 100 мас.ч. ЕД-16, оскільки збільшення вмісту ДЕГ-1 у полімерній системі призводить до неповного затвердження ПКП.

Реологічні властивості композицій визначали на розробленому приладі, принцип дії і методика якого описана у роботі [3]. Фізико-механічні властивості досліджували за стандартними методиками.

Обговорення результатів експерименту. Зазначимо, що у роботі для створення м'яких умов, змішування компонентів епоксидної матриці проводили при підвищених температурах, коли олігомери знаходяться у в'язкотекучому стані. При таких умовах пластифікації молекули аліфатичного олігомера ДЕГ-1 розміщуються серед молекул епоксидної смоли, а також на поверхні надмолекулярних глобулярних утворень, збільшуючи їх рухливість. Це забезпечує максимальне суміщення компонентів, що у подальшому сприяє формуванню матриці з високими когезійними характеристиками.

Для вивчення реологічних властивостей полімерної композиції в епоксиднодіанову смолу ЕД-16 вводили до 50 мас.ч. олігомера ДЕГ-1 на 100 мас.ч. смоли ЕД-16. Зазначимо, що у роботі досліджували умовну в'язкість пластифікованої матриці відносно вихідного епоксидного олігомера за методикою роботи [3]. Результати досліджень показують (рис. 1), що введення в олігомер аліфатичної смоли призводить до зниження в'язкості суміші пропорційно вмісту пластифікатора. Однак при концентраціях пластифікуючої добавки $q = 20 \dots 30$ мас.ч. на 100 мас.ч. смоли ЕД-16 на кривій "умовна в'язкість – вміст пластифікатора" спостерігали порівняно вузький пік з точкою максимуму при 30 мас.ч. на 100 мас.ч. ЕД-16. При цьому в'язкість спочатку різко зростала з збільшенням вмісту пластифікуючого олігомера, а потім поверталась до свого аддитивного значення. Відомо, що такий ефект залежить від наявності стійких, впорядкованих флуктуацій речовини (сйботаксисів), які виникають у критичному або метастабільному стані полімерної системи [4]. Орієнтація молекул у сйботаксисі компенсується безладним розміщенням молекул у сусідніх мікрооб'ємах. Відомо, що сйботаксичні області нестійкі і тривалість їх існування визначається енергією міжмолекулярних фізичних зв'язків. У зв'язку з цим кількість молекул і, відповідно, розміри сйботаксисів можуть змінюватися залежно від концентрації пластифікатора.

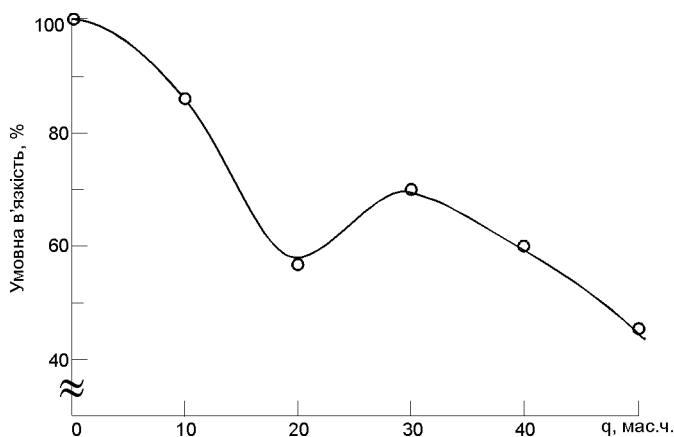


Рисунок 1 - Залежність умовної в'язкості композиції на основі ЕД – 16 від вмісту аліфатичної смоли ДЕГ-1

Ефект підвищення в'язкості у метастабільному стані системи пояснюють тим, що при певному вмісті пластифікатора ($q = 20 \dots 30$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли) відбувається утворення впорядкованих областей надмолекулярних структур у матриці. При подальшому збільшенні вмісту пластифікатора в результаті дифузійного розпадання надмолекулярних структур звільняється частина енергії, що поліпшує

реологічні властивості матриці. При цьому у вказаних станах в'язкість системи зменшується за рахунок адсорбційних і дифузійних процесів, що попереджують виникнення груп сиботаксисів. Отже, оптимальна в'язкість композиції у метастабільному стані (при концентрації пластифікатора добаки $q = 20 \dots 30$ мас.ч. на 100 мас.ч. смоли ЕД-16) визначається середньою в'язкістю полімерної композиції та енергією, затраченою на утворення надмолекулярних структур.

Виходячи з цього, у подальшому формування полімерної матриці проводили з використанням оптимальної концентрації аліфатичної смоли в епоксидному в'язучому при різному вмісті твердника. При цьому формування зразків для дослідження адгезійної міцності проводили за наперед встановленим режимом: формування клеєвого з'єднання циліндричних зразків зі сталі Ст.3 та їх витримка протягом 2-х годин при 293 ± 2 К; нагрівання зі швидкістю 3 град/хв до температури 443 К і витримка – 2,0 год; повільне охолодження до 293 ± 2 К. З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували 48 год. на повітрі при температурі 293 ± 2 К з наступним проведенням випробувань на адгезійну міцність при рівномірному відриві (σ_p) і зсуві (σ_{zc}), а також проводили дослідження внутрішніх напружень ($\sigma_{вн}$) у покриттях. Кількість твердника у дослідженнях змінювали в межах від 7 до 12 мас.ч. відносно епоксидної смоли ЕД-16 при постійному вмісті пластифікатора ДЕГ-1 – 20 мас.ч. Результати проведених досліджень показали, що вплив амінного твердника на адгезійні властивості та внутрішні напруження полімерної матриці має екстремальний характер (рис. 2). Встановлено, що при вмісті ПЕПА 10 ± 0.5 мас.ч. адгезійна міцність композиції відповідає максимальним значенням (35...38 МПа) і при цьому внутрішні напруження становлять 3,3 МПа. Таку кореляцію значень адгезійної міцності і внутрішніх напружень пояснюють оптимальним співвідношенням інградієнтів композиції та повним формуванням тривимірної сітки композитів з високим ступенем зшивання.

На наступному етапі було цікавим, з наукової і практичної точки зору, проведення експериментальних досліджень адгезійної міцності клеєвих з'єднань при різних температурах термообробки ПКП. Встановлено, що збільшення температури полімеризації призводить до зміни адгезійної міцності композитів (рис. 3). Показано, що при збільшенні вмісту амінного твердника у матриці від 8 до 12 мас.ч. на 100 мас.ч. смоли ЕД-16 на кривих залежності “адгезійна міцність ПКП – вміст твердника” спостерігали максимум при 10 мас.ч. поліетиленполіаміну на 100 мас.ч. епоксидної смоли. При цьому, виходячи з експериментальних результатів досліджень, встановлено, що термообробка матеріалу при температурі 443 ± 2 К дозволяє отримати композицію з максимальною адгезійною міцністю при 10 мас.ч. поліетиленполіаміну на 100 мас.ч. епоксидної смоли ЕД-16. Зниження або підвищення температури термообробки призводить до спадання адгезійної міцності на 16...18% при такій же концентрації твердника у ПКП. Це пояснюють тим, що у полімерній системі кінетично вигідною є впорядкованість молекул у вигляді доменів розміром 30...100 ангстрем, внаслідок чого суттєво підвищується когезійна і адгезійна міцність епоксикомпозитів [2]. При зшиванні внаслідок паралельного розміщення сиботаксисів утворюється густозшита сітка доменів, які пов'язані між собою прохідними ланцюгами. У таких доменах сиботаксисів зароджуються центри майбутньої гетерогенності структури матриці, формування якої супроводжується впорядкуванням новоутворених ланцюгів. Виходячи з результатів досліджень, можна стверджувати, що при оптимальній температурі полімеризації ($T = 443 \pm 2$ К) відбувається формування максимально зшитої тривимірної сітки полімерної матриці, яка, крім того, характеризується впорядкованим розміщенням вузлів зшивання у об'ємі композитів. Причому такі гетерогенні системи відзначаються невисокими значеннями внутрішніх напружень, що суттєво поліпшує довговічність епоксикомпозитів.

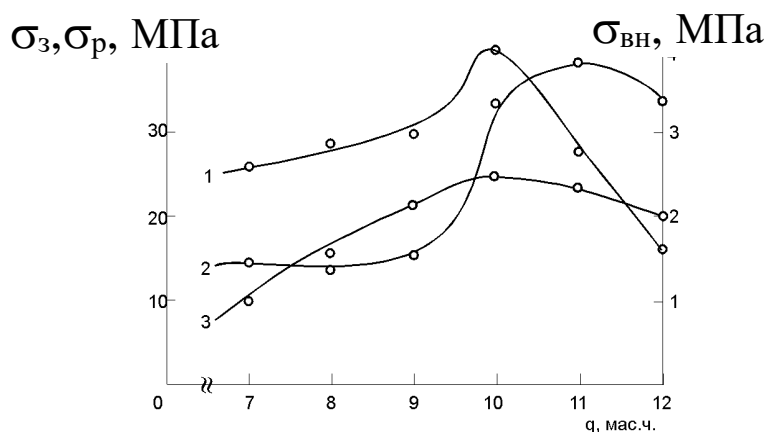


Рисунок 2 - Вплив вмісту твердника на властивості в'язучого: 1 – σ_p ; 2 – $\sigma_{вн}$; 3 – $\sigma_{зс}$

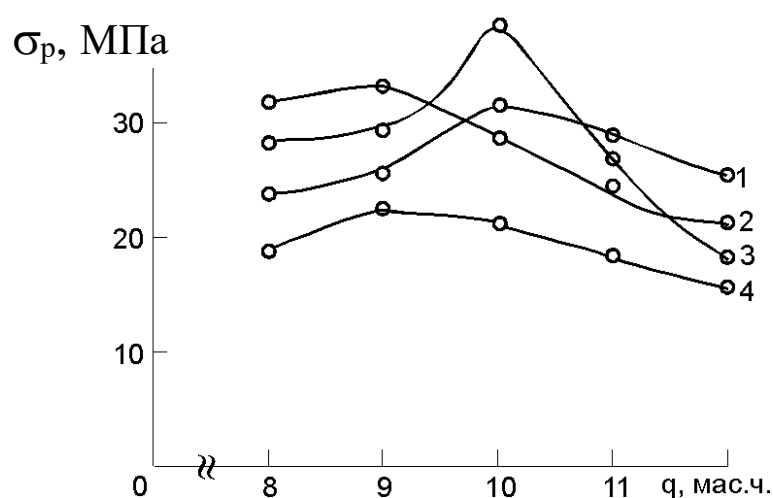


Рисунок 3 - Залежність руйнівного напруження при відриві клеєвого з'єднання на основі ЕД-16 від кількості твердника ПЕПА при температурі тверднення (К): 1 – 383; 2 – 413; 3 – 443; 4 – 473

Отже, при дослідженні впливу пластифікатора на властивості полімерної матриці спостерігалась екстремальна залежність, яка визначається підвищенням рухливості ланцюгів основного олігомера ЕД-16, а також – впорядкуванням надмолекулярних структур полімера при введенні оптимальної концентрації пластифікатора. При підвищенні концентрації пластифікатора знижується в'язкість системи, гелеутворення у композитах і, як наслідок, зменшуються показники фізико-механічних характеристик ПКП. В результаті проведених досліджень встановлено оптимальний склад полімерної матриці (мас.ч.): епоксиднодіанова смола (ЕД-16) – 100, епоксидна аліфатична смола (ДЕГ-1) – 20, поліетиленполіамін (ПЕПА) – 10. Показано, що при температурі $T = 443 \pm 2$ К при вказаних концентраціях пластифікатора у матеріалі утворюється максимально зшита структура тривимірної сітки, що забезпечує формування матриці з високими експлуатаційними характеристиками.

У подальшому авторами планується проведення досліджень з метою визначення впливу дисперсного і волокнистого наповнювача на властивості епоксикомпозитів, сформованих на основі розробленої епоксидної матриці.

In the work the possibility to use modified resin ED-16 as the basis of polymeric matrix for making polymeric-composition protective covering is examined. Existence of chemical and physical links between active groups of epoxy resin and pad is determined due to the use of IR spectroscopy methods.

Література

1. Стухляк П.Д. Эпоксидные композиты для защитных покрытий.-Тернополь: Збруч, 1994.-180 с.
2. Кальба Е.Н., Кондратюк В.Л., Оверко И.В., Помелуйко А.П. Полимеркомпозиционные износ- и коррозионностойкие покрытия для защиты деталей сельхозмашин // Лакокрасочные материалы и их применение. - №1. – 1991. – С.43-44.
3. Букетов А.В., Кальба Є.М., Голотенко С.М. Дослідження реологічних властивостей полімеркомпозитних матеріалів на розробленому пристрої // Праці I Міжнародної науково-технічної конференції (DSR AM-I) “Динаміка, міцність і надійність сільськогосподарських машин”.-Тернопіль: ТДТУ.-2004.-С.419-423.
4. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Чихіра І.В., Микитишин А.Г. Епоксикомпозити. Вплив ультразвукової обробки волокон у водяному середовищі на релаксаційні процеси // Хімічна промисловість України.- 2005.-№3.-С.29-34.

Одержано 06.02.2006 р.