

УДК 667.64:678.026

В. Левицький*Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя*

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ТВЕРДІННЯ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ ПІСЛЯ УЛЬТРАФІОЛЕТОВОГО ОПРОМІНЕННЯ

Встановлено, що фізико-механічні характеристики у полімеркомпозитних матеріалах залежать як від попередньої модифікації інгредієнтів системи, так і від магнітної і хімічної природи наповнювачів. В результаті досліджень показано, що уведення в полімерну композицію модифікованих дисперсних частинок неорганічної природи та ультрафіолетова модифікація композицій дозволяє суттєво впливати на структурування і, як наслідок, на властивості композитних матеріалів.

Умовні позначення

- КМ – композитні матеріали;
- УФО – ультрафіолетова обробка;
- А – точка перегину температурно-часової кривої;
- ЕД-20 – епоксидно-діанова смола;
- ПДЕА-4 – поліефіролігодіефіракрилат;
- ПЕ-220 – поліефірний лак;
- ПЕПА – поліетиленполіамін;
- τ – час;
- T – температура.

Вступ. Полімеркомпозитні матеріали на основі епоксидних матриць широкого використовують для захисту технологічного устаткування від корозії та спрацювання у харчовій, хімічній, нафтопереобній галузях промисловості та у машинобудуванні. Широкий спектр використання композитних матеріалів (КМ) зумовлений їх високими теплофізичними і фізико-механічними властивостями, що забезпечує застосування композитів в умовах впливу градієнту температур, знакозмінних навантажень і агресивних середовищ. У зв'язку з цим, формування на поверхні технологічного устаткування епоксикомпозитних покриттів забезпечує суттєве підвищення експлуатаційних характеристик обладнання.

Зазначимо, що сучасний рівень вимог, які поставлено промисловістю до експлуатаційних характеристик КМ, спонукає до пошуку оптимального поєднання властивостей гетерогенних композицій та технологій формування матеріалів з них [1].

При цьому відомі режими полімеризації чи термічного зшивання не є достатньо ефективними через значні внутрішні напруження, недостатню когезійну та адгезійну міцність, низьку корозійну тривкість отриманих КМ. Тому, на теперішній час, широкого використання набули методи модифікації наповнених матеріалів на попередній стадії формування силовими зовнішніми полями. Зокрема, відомо [2], що перспективним з наукової та практичної точки зору є обробка епоксидних композицій ультрафіолетовим опроміненням (УФО). Це відкриває принципово нові можливості у створенні нових композитів з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Крім того, попередньо встановлено [3], що використання в'язучих, які містять пластифікатори, забезпечує формування КМ з високими когезійними властивостями. Цього досягають більш високим ступенем зшивання матриці у поверхневих шарах навколо дисперсних частин. Зауважимо, що цікавим у цьому плані для отримання КМ з оптимальними властивостями є попередня фізична модифікація частинок наповнювача інгредієнтами матриці у тепловому полі (без уведення наповнювача). При цьому комплексна модифікація епоксидних композицій УФО і уведення різних за природою наповнювачів, що модифіковані компонентами матриці, забезпечить покращення властивостей матеріалу [3]. Виходячи з цього, цікавим є дослідження кінетики проходження фізико-хімічних процесів при структуроутворенні модифікованих епоксикомпозитів.

Мета роботи – покращення властивостей композитів шляхом направленою керування процесами структуроутворення при дії ультрафіолетового опромінення композитних епоксидних матеріалів, що містять модифіковані компонентами матриці дисперсні наповнювачі.

Матеріали і методика досліджень. Як базовий компонент для полімерної матриці вибрано низькомолекулярну епоксидно-діанову смолу ЕД-20, яка характеризується оптимальним поєднанням фізико-механічних властивостей, зокрема - високою адгезійною міцністю та стійкістю до агресивних середовищ та теплових змін. З метою поліпшення реологічних і фізико-механічних властивостей в епоксидну матрицю вводили пластифікатори при оптимальних концентраціях: ЕД-20 – 100 мас.ч., поліефіролігодіефіракрилат (ПДЕА-4) – 20 мас.ч., поліефірний лак (ПЕ-220) – 10 мас.ч. Для поліпшення експлуатаційних характеристик КМ у матрицю давали дисперсні порошки коричневого шламу (КШ), оксиду алюмінію (Al_2O_3) та оксиду міді (CuO) при оптимальних концентраціях (80 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли). На попередньому етапі проводили фізичну модифікацію наповнювачів. Модифікацію наповнювачів проводили шляхом повного змочування олігомера низькомолекулярною епоксидно-діановою смолою ЕД-20, після чого їх витримували у термопідці протягом $\tau=30$ хв. при температурі $T=333\pm 2$ К з подальшим його уведенням у матрицю. Як твердник використовували поліетиленполіамін (ПЕПА). Ультрафіолетову активацію матриці і композицій проводили на розробленому ультрафіолетовому випромінювачі з використанням бактерицидної лампи ДРБ-8-1. Довжина хвилі ультрафіолетового випромінювання становить 254 нм, робоча напруга – 220 В, частота струму – 50 Гц, потужність – 15 ВА. Тривалість опромінення композицій (без твердника) становила $t = 20 \pm 0,2$ хв., маса композицій $m = 100$ г.

У роботі досліджено величину і кінетику зміни екзотермічних ефектів у процесі зшивання КМ. Температурно-часові параметри розраховували за кривою залежності температури від часу твердіння КМ, яку визначали шляхом введення у полімерну композицію термоелемента (рис.1). Зазначимо, що вимірювання температури проводили термоелементом після стабілізації температури композиції внаслідок уведення твердника (через проміжок часу $\tau=2 \pm 0,1$ хв.).

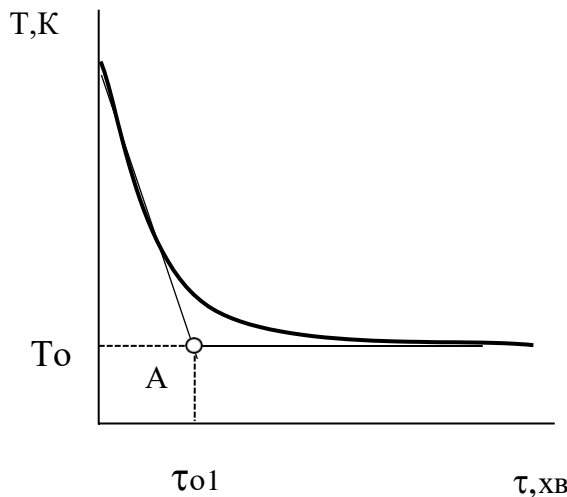


Рисунок 1 - Залежність температури від часу твердіння КМ

Точку перегибу температурно-часової кривої (А) визначали після знаходження точки перетину дотичних до кривої залежності температури КМ від часу. Дотичні будували до вітки кривої на початковому етапі різкого зниження температури, а також - до вітки кривої, яка характеризує період стабілізації температури у часі. Після знаходження точки (А), перетину дотичних будували її проєкції на температурну та часову осі, розраховуючи при цьому тривалість τ_0 і температуру T_0 , тобто координати точки А.

Обговорення експериментальних результатів. У роботі досліджено комплекс попередньої модифікації дисперсних наповнювачів і УФО композиції та їхній вплив на процеси зшивання КМ. Процеси ультрафіолетової активації, що проходять у матриці під впливом зовнішнього опромінення, забезпечують поліпшення теплофізичних і фізичних властивостей наповнених матеріалів. Авторами [1,2] встановлено, що зшивання полімерних матеріалів під впливом зовнішнього опромінення призводить до поліпшення експлуатаційних характеристик КМ внаслідок додаткової взаємодії макромолекул при виникненні радикалів у матриці. Це забезпечує підвищення ступеня зшивання матриці у поверхневих шарах навколо наповнювача. Однак експериментальні результати, подані у різних джерелах стосовно полімерних матеріалів, містять протиріччя у визначенні їх теплофізичних характеристик. Зокрема, авторами [4] не обґрунтовано механізм структуроутворення КМ під впливом зовнішнього опромінення. При цьому зміну структури і характеристик КМ пояснюють радикальною полімеризацією у процесі опромінення. У зв'язку з цим у роботі досліджено кінетику зміни екзотермічних ефектів та їх вплив на механізм структуроутворення і експлуатаційні характеристики епоксикомпозитів, що попередньо оброблені УФО з модифікованими наповнювачами на стадії формування композицій.

Додаткового зшивання матриці у поверхневих шарах навколо наповнювача після УФО досягають внаслідок утворення у процесі опромінення активних радикалів, які в подальшому рекомбінують з ланцюгами макромолекул або активними центрами на поверхні дисперсних частинок. Це приводить до утворення додаткових хімічних і фізичних зв'язків у поверхневих шарах матриці. Експериментально встановлено (табл. 1, рис. 2), що попередня УФО епоксидної смоли ЕД-20 забезпечує підвищення початкової температури після уведення твердника з $T=302,7 K$ до $T=304,5 K$ і зміщення точки "А" по часовій осі на 1,1 хв. Температуру вимірювали, згідно з розробленою методикою через $2 \pm 0,1$ хв. після уведення твердника і гідродинамічного змішування компонентів. Встановлено різке зменшення температури до $T=294 \pm 0,5 K$ вихідної і опроміненої композицій протягом 25...30 хв.. У подальшому спостерігали суттєву зміну температури композицій. При цьому зауважимо, що аналіз експериментальних

результатів дозволяє стверджувати про підвищення температури епоксидної матриці після її попереднього ультрафіолетового опромінення (табл. 1). При УФО відбувається зміна структурних процесів. Це, у свою чергу, вказує на те, що при опроміненні композицій слід чекати покращення їх властивостей після формування матеріалу. Ці результати добре узгоджуються з роботою [3]. УФО призводить до формування збудженого стану макромолекул, а також – до розчеплення макромолекул під впливом опромінення окремих ланок ланцюгів на вільні радикали. Такі активні радикали, що мають більшу рухливість порівняно зі звичайними макроланцюгами, забезпечують більш суттєве зшивання модифікованої епоксидної матриці у поверхневих шарах навколо наповнювача. Встановлено, що УФО матриці пришвидшує зшивання епоксидного олігомера. Це, у свою чергу, забезпечує підвищення ступеня зшивання матриці у поверхневих шарах, що підтверджено дослідженнями фізико-механічних властивостей КМ [5].

Матеріал	Ультрафіолетова обробка	Початкова температура композицій Тп, К	А	
			t, хв	T, К
Матриця	-	302,7	24,0	294,3
	+	304,5	22,9	294,8

Таблиця 1 - Вплив УФО на температурні показники полімерної матриці

Примітка: А – точка перегину температурно-часової кривої;
 -- олігомер без обробки;
 + - олігомер після УФО

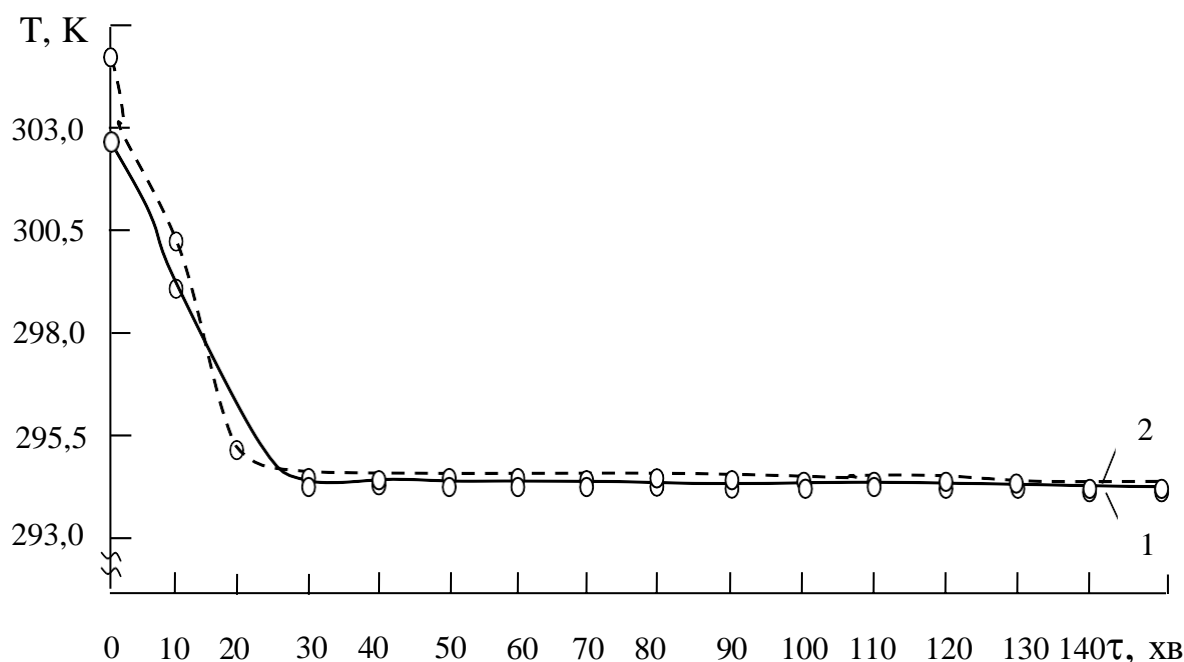


Рисунок 2 - Зміна температури при твердінні у часі (при нормальних умовах) полімерної матриці, що містить: 100 мас.ч. ЕД-20, 20 мас.ч. ПДЕА-4, 10 мас.ч. ПЕ-220): 1-вихідна полімерна матриця; 2 - полімерна матриця після УФО

Наступним етапом було дослідження комплексного впливу фізичної модифікації наповнювача у тепловому полі епоксидним олігомером ЕД-20 і УФО на кінетику проходження екзо ефектів при зшиванні дисперснонаповнених КМ. Зазначимо, що при дослідженнях використовували наповнювачі різної магнітної природи. При цьому на

кривих залежності зміни температури композицій від тривалості зшивання в загальному встановлено три максимуми підвищення температури, що відповідають екзотермічним ефектам на різних етапах полімеризації композицій (рис. 3...5). Встановлено (табл. 2), що майже в усіх випадках відбувається максимальне зміщення точки "А" у бік меншого часу початку твердіння після модифікації наповнювачів ЕД-20 і подальшої УФО композицій. При цьому зазначимо, що у випадку наповнення КМ феромагнетиком КШ, на відміну від парамагнетика оксиду міді і діамангнетика оксиду алюмінію, спостерігали три максимуми підвищення температури на кривих залежності "температура – тривалість зшивання" (рис. 3...5). Крім того, зазначимо, що при аналізі кінетики зшивання відзначено найвищу температуру КМ зі вказаним наповнювачем при фізичній модифікації і при УФО, порівняно з композиціями, що містять інші дисперсні частинки (табл. 2, рис. 3...5). Це свідчить про суттєвий вплив як хімічної активності, так і магнітної природи частинок КШ на зміну конформаційного набору макромолекул і утворених після УФО активних радикалів. Це покращує процеси зшивання матриці у поверхневих шарах. Крім того, припускали, що модифікація наповнювача та подальша УФО композицій приводить до утворення вільних радикалів при руйнуванні ланцюгів макромолекул та розкриття епоксидних груп. Експериментально встановлено, що комплексна модифікація наповнених полімерних композицій зумовлює різке зростання внутрішньої енергії системи та ентальпії. Це призводить до більш інтенсивної взаємодії ланцюгів макромолекул і вільних радикалів з поверхнею наповнювача. Вказаний процес приводить до збільшення ступеня зшивання матриці, що підтверджено дослідженнями температурно-часових характеристик зшивання КМ.

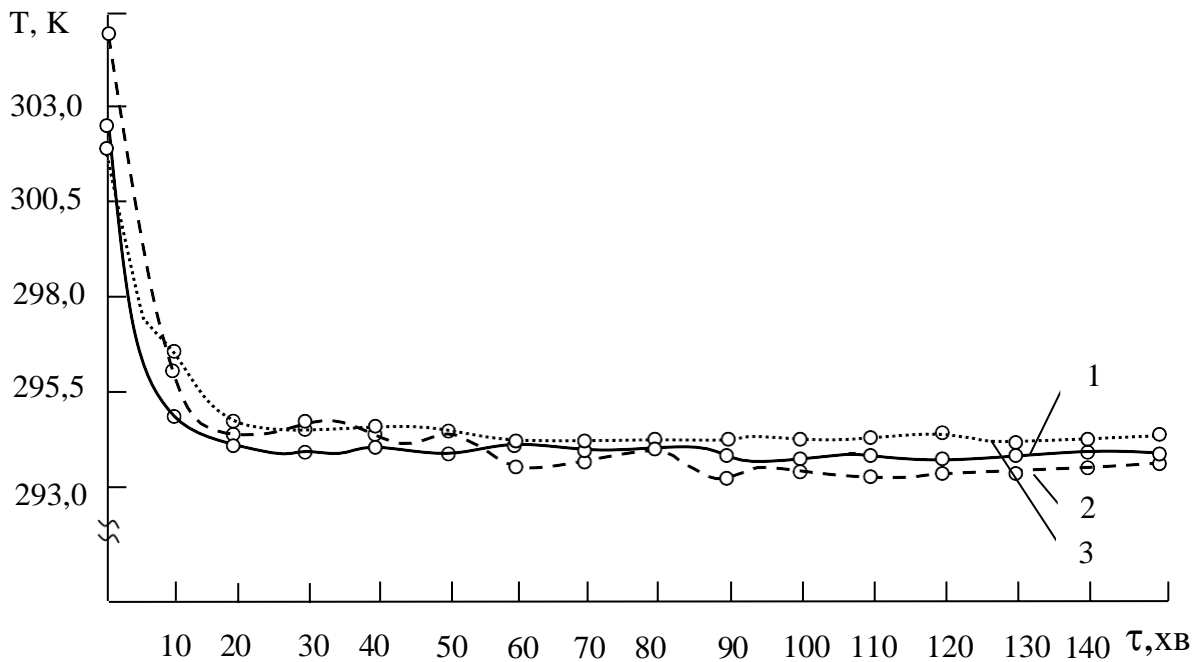


Рисунок 3 - Зміна температури при твердінні у часі (при нормальних умовах) епоксикомпозитів, що містять (80 мас.ч. наповнювача на 100 мас.ч. ЕД-20, 20мас.ч. ПДЕА-4, 10 мас.ч. ПЕ-220): 1-коричневий шлам; 2-CuO; 3-Al₂O₃

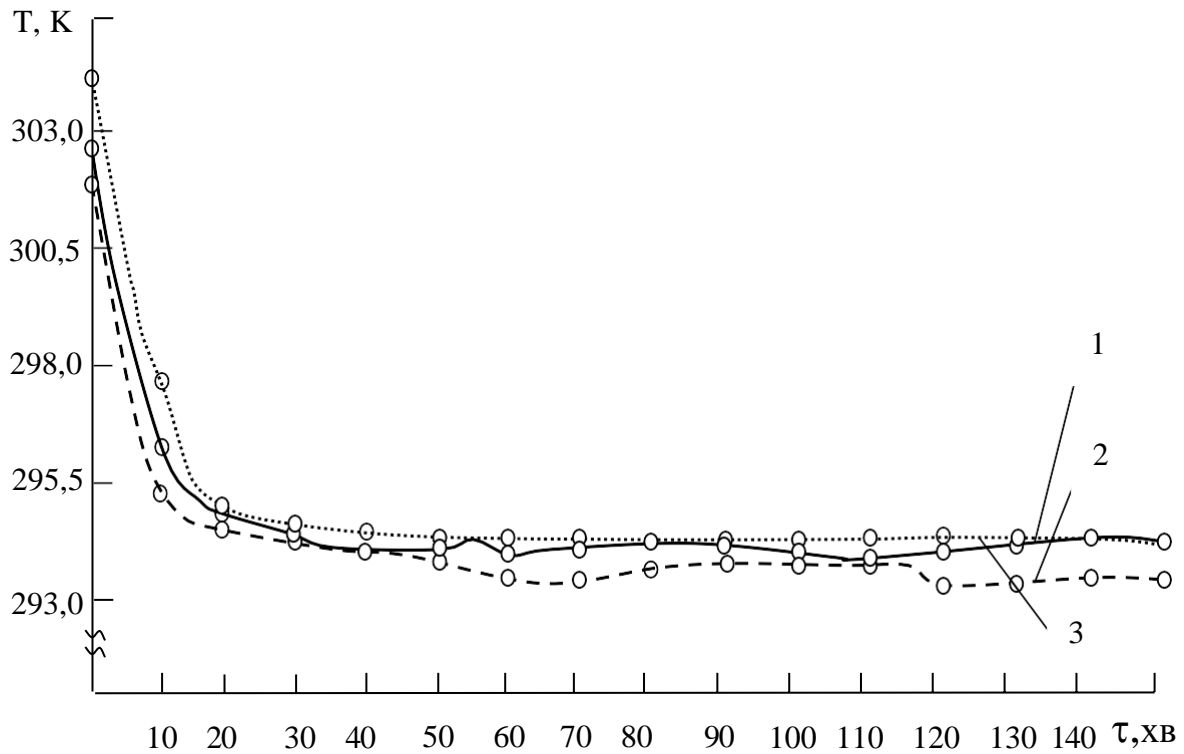


Рисунок 4 - Зміна температури при твердінні у часі (при нормальних умовах) епоксикомпозитів, що містять частинки (80 мас.ч. наповнювача на 100 мас.ч. ЕД-20, 20 мас.ч. ПДЕА-4, 10 мас.ч. ПЕ-220) наповнювача, модифіковані епоксидною смолою: 1- коричневий шлам; 2 - CuO; 3 - Al₂O₃

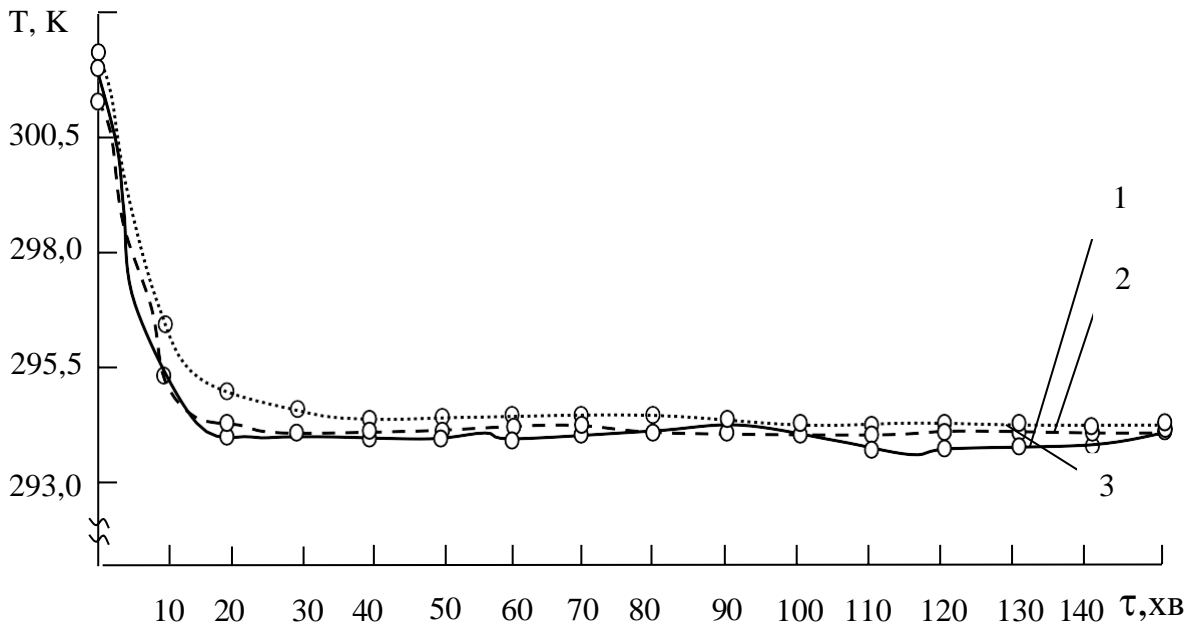


Рисунок 5 - Зміна температури при твердненні у часі (при нормальних умовах) епоксикомпозитів, що містять частинки (80 мас.ч. наповнювача на 100 мас.ч. ЕД-20, 20мас.ч. ПДЕА-4, 10 мас.ч. ПЕ-220) наповнювача, модифіковані епоксидною смолою з подальшою УФ-обробкою: 1-коричневий шлам; 2-CuO; 3-Al₂O₃

Таблиця 2 - Вплив комплексної модифікації наповнювача на температурні показники КМ

Наповнювач	Модифікація наповнювача ЕД-20	Ультрафіолетова обробка	Початкова температура композицій Тп, К	А		I max		II max		III max	
				t, хв	T, К	t, хв	T, К	t, хв	T, К	t, хв	T, К
КШ	-	-	302,5	8,0	293,7	34,0	293,8	86,0	293,8	139,0	293,5
	+	-	302,7	12,0	294,0	55,0	294,0	86,0	294,1	141,0	294,1
	+	+	301,8	7,5	294,0	57,0	293,9	92,0	293,9	147,0	294,0
CuO	-	-	301,3	13,0	294,0	34,0	294,6	79,0	293,9	141,0	293,2
	+	-	302,3	10,0	294,0	-	-	-	-	110,0	293,7
	+	+	301,5	6,0	294,2	-	-	67,0	294,2	-	-
Al ₂ O ₃	-	-	301,6	10,0	294,3	-	-	93,0	294,2	117,0	294,1
	+	-	304,3	13,0	294,4	-	-	-	-	121,0	294,2
	+	+	302,2	11,0	294,3	-	-	-	-	-	-

Примітка: А – точка перегину температурно-часової кривої;
 — - олігомер без обробки;
 + - олігомер після УФО

Вказаний механізм структуроутворення підтверджений методом ІЧ-спектроскопії. Експериментально встановлено, що після УФО епоксикомпозитів спостерігали зменшення інтенсивності смуги поглинання при 915 см^{-1} , що характерно для асиметричних коливань епоксидного циклу, а також – розширення і збільшення інтенсивності смуги у області 3500 см^{-1} , характерної для водневих зв'язків. Крім того, у спектрі опромінених КМ зустрічається нова смуга при частоті 1720 см^{-1} , що відповідає характеристичним коливанням карбонільної групи.

Висновки. Отже, у роботі проведено дослідження температурно-часових характеристик дисперснонаповнених вихідних і модифікованих ультрафіолетовою обробкою епоксидних композицій. Встановлено, що ступінь зшивання епоксидної матриці залежить від природи наповнювача, режимів фізичної модифікації і ультрафіолетового опромінення. Показано, що науково-обґрунтованим уведенням феромагнітних частинок після їх попередньої фізичної модифікації забезпечує появу екзотермічних ефектів на часовій осі структуроутворення КМ. Подальше ультрафіолетове опромінення композицій сприяє більш інтенсивному проходженню фізико-хімічних процесів на межі поділу фаз “наповнювач – олігомер”, що покращує фізико-механічні характеристики композитів. У майбутньому для підтвердження отриманих результатів планується провести дослідження динамічних властивостей наповнених КМ, що містять дисперсні і волокнисті наповнювачі.

The physical-mechanical properties of polymer-composite materials depend on quantitative composition as well as magnetic and chemical nature of fillers. As a result of investigations, it was discovered that adding dispersed particles of inorganic nature and ultra-violet modification to polymer composition allows to regulate structure and properties of compositional materials. Features of polymer-composites ingredients magnetic properties influence on protective coating adhesive resistance.

Література

1. Плєскачєвскій Ю.М., Смирнов В.В., Макаренко В.М. Введение в радиационное материаловедение полимерных композитов.- Минск: Наука и техника, 1991.-191 с.
2. Букетов А.В., Стухляк П.Д. Структурна модифікація епоксидних композитів ультрафіолетовою обробкою // Вісник КНУТД.-2004.-Т.16, №2.-С.10-19.
3. Стухляк П.Д., Букетов А.В., Левицький В.В. Епоксидні композити. Дослідження механізму впливу технології формування на властивості // Хімічна промисловість України.-2004.-№5.-С.17-23.
4. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987.-216 с.
5. Букетов А., Стухляк П., Левицький В., Долгов М. Дослідження епоксикомпозитів, що містять модифіковані олігомерами наповнювачі // Вісник ТДТУ.-2004.-№2.-С.52-59.

Одержано 20.12.2005 р.