

УДК 667.64:678.026

А.Букетов¹, канд.техн.наук; П.Стухляк¹, докт.техн.наук;

В.Левицький¹; М.Долгов², канд.техн.наук.

¹Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

²Інститут проблем міцності ім.Г.С.Писаренка НАНУ, м. Київ.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ, ЩО МІСТЯТЬ МОДИФІКОВАНІ ОЛІГОМЕРАМИ НАПОВНЮВАЧІ

Проаналізовано шляхи поліпшення фізико-механічних і теплофізичних властивостей полімеркомпозитних матеріалів. Встановлено, що модифікація дисперсних наповнювачів олігомерами підвищує вказані властивості за рахунок зміни кінетики структуроутворення у композитах, яка визначається взаємодією на межі поділу системи «наповнювач-полімер». На ці процеси суттєво впливають природа модифікуючої добавки та умови прививання макромолекул до кінетично-активних центрів на поверхні дисперсій. Експериментально доказано, що використання як модифікатора епоксидної смоли дозволяє в широких межах регулювати експлуатаційні параметри захисних покриттів за рахунок структуруючих ефектів у поверхневих шарах.

Умовні позначення

- σ_{zg} - руйнівне напруження при згинанні, МПа;
 E – модуль пружності при згинанні, МПа;
 $\sigma_{вн}$ - внутрішні напруження, МПа;
 T – теплостійкість (за Мартенсом), К.

На даний час полімеркомпозитні матеріали (ПКМ) широко використовують з метою підвищення експлуатаційних характеристик технологічного устаткування та захисту машин і механізмів від корозії й спрацювання. При цьому перспективним є застосування в якості матриць для ПКМ епоксидних діанових смол, які відзначаються високими когезійними характеристиками у зшитому стані, значною адгезійною міцністю і стабільністю експлуатаційних властивостей в агресивних середовищах. Роботами Ф.Г.Фабуляка [1] встановлено, що поліпшення властивостей гетерогенних матеріалів досягали шляхом введення у матрицю пластифікаторів, наповнювачів, а також – модифікацією дисперсій олігомерними добавками для збільшення ступеня зшивання матриці у поверхневих шарах. Крім того, покращення властивостей наповнених систем досягали шляхом регулювання режимів тверднення і структуроутворення [2]. Це забезпечує покращення хімічної і структурної однорідності матеріалу. У цьому випадку на межі поділу фаз проходить формування поверхневих шарів різної товщини і ступеня зшивання. Керуючи цими процесами, можна регулювати експлуатаційні характеристики композитів. Тому більшість робіт у напрямку фізико-хімії полімерів за останні роки присвячені вивченню адсорбції олігомерів на поверхні субстрату. Адсорбційна і адгезійна взаємодія олігомерних макромолекул з поверхнею дисперсного наповнювача призводить до змін умов протікання дифузійних та релаксаційних процесів у гетерогенних системах, що визначається наступними факторами:

- кінетичною активністю та концентрацією наповнювача;
- поверхневою енергією та дисперсністю частинок;
- модифікацією добавок та реологічними властивостями в'язучого.

Однак вивченню механізму структуроутворення у в'язучому при введенні модифікованих дисперсій не приділено достатньо уваги. Особливо це характерно для проходження фізико-хімічних процесів у поверхневих прошарках матриці, що формуються навколо наповнювача із врахуванням впливу олігомерних добавок у в'язучому. Дослідження властивостей полімеризованих композитів під впливом теплового поля та при механічних навантаженнях, а також – структурні дослідження зшитих ЕКМ дають можливість дослідити механізм проходження дифузійних процесів при полімеризації і релаксації не тільки у модельних зразках, але й у реальних об'єктах. Змінюючи природу поверхні наповнювача шляхом температурного фізичного прививання олігомерів і враховуючи сумісний вплив інгредієнтів в'язучого при адсорбції після гідродинамічного суміщення компонентів, можливо комплексно оцінити їхній вплив на формування поверхневих прошарків у багатокомпонентних системах, що є актуальним як з наукової, так і з практичної точки зору.

Метою роботи є дослідження кінетики впливу природи модифікаторів дисперсних частинок фєро-, пара- і діамантної природи на структурні, фізико-механічні і теплофізичні характеристики ЕКМ на основі пластифікованої епоксидної матриці.

Об'єктом дослідження вибрано епокси-діанову смолу марки ЕД-20, яка характеризується жорстким ланцюгом між епоксидними групами. Епоксидну матрицю формували методом гідродинамічного суміщення компонентів з використанням суміші пластифікаторів: полієфірного лаку ПЕ-220 та полієфіролігодієфіракрилату ПДЕА-4. Оптимальний підбір концентрації інгредієнтів олігомерного в'язучого значно покращує ступінь змочування дисперсних частинок та забезпечує оптимальну швидкість проходження процесів дифузії, що позначається на властивостях зшитих

ЕКМ [3,4]. Полімеризацію композицій проводили з використанням твердника поліетиленполіаміну (ПЕПА). У дослідженнях використовували дисперсні наповнювачі, що різнилися за магнітними властивостями та активністю до полімерної матриці. Зокрема, це феромагнітний коричневий шлам (КШ), парамагнетик CuO і діаманетик Al_2O_3 дисперсністю 63мкм. Формування композитів здійснювали при нормальних умовах протягом 24 год. з подальшою термічною обробкою. Для поліпшення ступеня зшивання матриці проводили модифікацію дисперсних сполук олігомерними компонентами. У якості модифікаторів для поліпшення термодинамічної сумісності компонентів гетерогенної системи вибрано інгредієнти олігомерного в'язучого – епоксидна діанова смола ЕД-20, поліефір ПЕ-220 і поліефіролігодіефіракрилат ПДЕА-4.

У роботі використана комплексна методика дослідження фізико-механічних і теплофізичних властивостей ЕКМ, сформованих на основі пластифікованої епоксидної матриці і модифікованих дисперсних частинок. Руйнівне напруження при згинанні, модуль пружності при згинанні визначали відповідно до ГОСТ 4648-71 і 9550-81, відповідно. Теплостійкість (за Мартенсом) – згідно з ГОСТ 21341-75, а внутрішні напруження досліджували консольним методом [3]. Вплив модифікованого наповнювача на структуру матеріалів вивчали за зламом зразків методами оптичної і електронної мікроскопії.

При дослідженнях фізико-механічних та теплофізичних властивостей епоксикомпозитних матеріалів (ЕКМ) враховували хімічну та магнітну активність дисперсного наповнювача, методи і прийоми модифікації частинок та технологічні фактори при формуванні композитів. Крім того, при дослідженнях, у першу чергу, враховували вимоги, які ставляться до олігомерного в'язучого. Для поліпшення реологічних і адсорбційних характеристик матриці, її пластифікували макромолекулами суміші поліефірних лаків. Припускали, що при вибраних режимах полімеризації пластифікацію в'язучого забезпечить краще проходження дифузійних процесів і, відповідно, поліпшить когезійні характеристики епоксидних систем.

На першому етапі досліджували вплив низькомолекулярних добавок до в'язучого, так як вони суттєво впливають на властивості полімерних гетерогенних систем. Це пов'язано з тим, що сучасна промисловість ставить високі вимоги до реологічних, адгезійних, фізико-механічних і теплофізичних властивостей олігомерної матриці. Припускали, що вказані характеристики будуть покращені за рахунок поліпшення адсорбційних властивостей матриці до металевої основи. Експериментально доказано, що введення в епоксидну смолу комбінованого пластифікатора на основі суміші олігомерів ПЕ-220 і ПДЕА-4 забезпечує поліпшення реологічних характеристик. Оптичною мікроскопією встановлено покращення процесу змочування олігомером основи за рахунок адсорбційних властивостей композицій. Слід відмітити, що вибір оптимальної концентрації інгредієнтів забезпечує поєднання високих показників фізико-механічних і задовільних теплофізичних властивостей полімерної матриці. Крім того, експериментально встановлено, що витримка пластифікованої епоксидної смоли при концентрації інгредієнтів епоксидна смола – поліефіролігодіефіракрилат – поліефір як 10:2:1 за нормальних умов формування зумовлює підвищення температури суміші олігомерів. Такі ефекти вказують на більш інтенсивне проходження процесів структуроутворення матриці. Показано (рис.1), що температура композиції протягом $\tau=30-40$ хв. після гідродинамічного суміщення компонентів збільшується з 293 К до 316 К. Отримані результати можна пояснити наступним. Відомо [5], що прояв сил міжмолекулярної взаємодії в олігомерах призводить до виникнення молекулярних агрегатів, асоціатів та інших типів надмолекулярних структур. Дослідження методом електронної мікроскопії властивостей в'язучого у зшитому стані при різних концентраціях пластифікаторів вказують на те, що при оптимальному вмісті добавок внаслідок перерозподілу сил міжмолекулярних взаємодій проходить активізація взаємодії макромолекул між собою.

Встановлено, що у цьому випадку формується система з глобулярною структурою, що має більш енергетично вигідний стан з точки зору термодинамічної сумісності компонентів. Тому при подальшому формуванні матеріалу при введенні твердника відбувається більш інтенсивне проходження процесів структуроутворення з виникненням флуктуаційної тиксотропної сітки в'язучого. Експериментально доказано, що введення пластифікаторів призводить до підвищення фізико-механічних і теплофізичних властивостей пластифікованої матриці на 18-25%, а також – до покращення реологічних характеристик даного матеріалу на 13-25% відносно вихідної епоксидної смоли. Крім того, слід відмітити, що у досліджуваних системах можуть виникати як агрегати, так і асоціати флуктуаційної природи. Роботами Сперлінга встановлено, що асоціація структурних флуктуацій може відбуватися внаслідок дифузійних процесів, які регулюють силами міжмолекулярної взаємодії. При підвищенні температури композиції до $T=293\text{K}$ і вище показано, що утворені асоціати руйнуються [6]. У зв'язку з цим припускали, що у процесі витримки пластифікованої матриці протягом $\tau=30\text{-}40\text{хв.}$ при нормальних умовах відбувається часткове руйнування асоціатів макромолекул.

Для подальшого покращення експлуатаційних характеристик матеріалу у якості наповнювача використовували різноманітні дисперсії. Враховуючи результати досліджень при пластифікації матриці, припускали, що, модифікуючи поверхню наповнювача інгредієнтами матриці, можливо досягти додаткового підвищення фізико-механічних і теплофізичних характеристик композиту. Виходячи з вищесказаного, наступним етапом досліджень було визначення впливу модифікованого наповнювача на властивості ЕКМ. Це забезпечить рекомбінацію ланцюгів з активними центрами на поверхні дисперсних сполук, що поліпшить процеси фізичної і хімічної взаємодії. Особливо це впливає на кінетику формування міжфазних шарів. Одночасно недостатнє суміщення пластифікаторів у епоксидній смолі зумовлює формування агрегатів ланцюгів макромолекул, що призводить до виникнення дефектів у матеріалі. Модифікацію проводили шляхом попереднього апретування дисперсних частинок інгредієнтами матриці. З метою збільшення кількості активних центрів на поверхні дисперсій, а також – для створення первинних “м'яких” поверхневих прошарків проводили окремо їхню модифікацію олігомерами ЕД-20, ПЕ-220 і ПДЕА-4. Подальша температурна обробка наповнювача протягом $\tau=30\pm 2\text{ хв.}$ при $T=353\pm 2\text{ K}$ забезпечить збільшення адсорбції та взаємодії макромолекул олігомеру з кінетично-активними центрами на поверхні частинок. Це, у свою чергу, забезпечить утворення додаткових фізичних вузлів у поверхневих шарах.

Експериментально встановлено (табл.1), що температурна модифікація дисперсних частинок епоксидною смолою забезпечує підвищення фізико-механічних і теплофізичних властивостей ЕКМ на 15-25% незалежно від хімічної та магнітної природи наповнювача. При цьому слід зауважити, що модифікація наповнювача олігомерами ПДЕА-4 і ПЕ-220 призводить до зниження характеристик досліджуваних полімеркомпозитів на 30-50%.

Отримані результати можна пояснити наступним. Модифікація (апретування) наповнювача зумовлена фізичним прививанням макромолекул олігомеру до кінетично-активних центрів на поверхні дисперсних частинок. Подальша термічна обробка дисперсій забезпечує поліпшення адсорбційної здатності олігомеру, що призводить до збільшення фізичної взаємодії на межі поділу фаз. При проходженні даного етапу технологічного процесу формування композиції відбувається утворення “м'яких” поверхневих шарів, які характеризуються конформаційним набором макромолекул, що забезпечує достатню рухливість сегментів макромолекул в об'ємі композиції. Відомо [7], що введення частинок у композицію зумовлює виникнення як адсорбційної взаємодії сил притягування, так і сил відштовхування, що залежно від вмісту полярних груп олігомеру. Виходячи з цього, у відповідності до хімічної природи модифікатора у процесі гідродинамічного суміщення компонентів та наступного зшивання

переважаючими факторами можуть бути або сили протягування, або сили відштовхування. Це підтверджено результатами експериментальних досліджень, які подані у табл.1. Використання як модифікаторів ПЕ-220 і ПДЕА-4 призводить до блокування активних центрів на поверхні частинок по відношенню до макромолекул епоксидної смоли. В результаті ступінь зшивання у поверхневих шарах зменшується, що позначається на когезійних характеристиках епоксикомпозитів. Механізм впливу як модифікатора епоксидної смоли ЕД-20 пояснюють з точки зору формування подвійного електричного шару у поверхневих шарах. Розглядаючи полярні макромолекули епоксидного олігомеру як диполі можна припустити, що вони взаємодіють з привитими ланцюгами “м’яких” поверхневих прошарків за рахунок кулонівських сил і сил Ван-дер-Ваальса. Така фізична взаємодія призводить до формування подвійного електричного шару з різнойменних електричних зарядів. При цьому проходять процеси дифузії диполів у об’єм “м’яких” поверхневих прошарків модифікатора. Це значно підвищує ступінь зшивання матриці і, відповідно, покращує фізико-механічні та теплофізичні властивості ЕКМ. На наступному етапі формування матеріалу можливе створення “жорстких” поверхневих шарів. Ланцюги макромолекул пластифікуючих добавок перебувають на межі подвійного електричного шару. Дифузійне проникнення, за рахунок сил притягання, та адсорбційна взаємодія з утворенням фізичних вузлів є важливим фактором, що покращує зшивання.

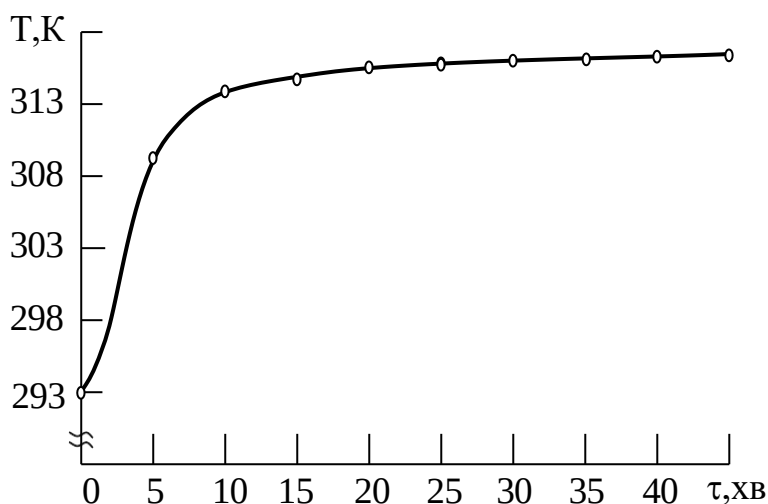


Рис.1. Залежність температури композиції від часу витримки системи “смола-пластифікатор”

Методами оптичної і електронної мікроскопії встановлено, що модифікація частинок коричневого шламу епоксидною смолою призводить до зміни структуроутворення композиту у зв’язку із різною швидкістю проходження фізико-хімічних процесів при полімеризації покриття на поверхні зразка із сталі Ст.3. Показано, що уведення немодифікованих дисперсій КШ призводить до агрегації та нерівномірного розподілу частинок на поверхні основи. Оптичними дослідженнями встановлено існування на поверхні основи областей, у яких майже відсутні дисперсні частинки. Дані ділянки містять лише матрицю, що забезпечує нерівномірність розподілу наповнювача у полімері і, відповідно, погіршує кінетичну та термодинамічну стабільність наповнених матеріалів. Процеси структуроутворення при зшиванні зумовлюють появу неоднорідностей структурної сітки полімеру, що впливає на показники внутрішніх напружень зшитих ЕКМ та їхніх когезійних характеристиках (табл.1). При цьому уведення модифікованого епоксидною смолою КШ призводить до більш рівномірного розподілу частинок на поверхні основи. Це дозволяє знизити значення внутрішніх напружень покриттів на 15-17% порівняно з композитами, що містять немодифіковані наповнювачі, а також – забезпечує краще проходження процесів релаксації. Крім того, збільшення ступеня зшивання матриці у поверхневих

прошарках досліджуваних матеріалів, порівняно з ЕКМ, які містять немодифіковані частинки, забезпечує покращення експлуатаційних властивостей композитів (табл.1). На наш погляд, більш рівномірний розподіл модифікованого наповнювача у матеріалі покриттів та збільшення внаслідок цього ступеня зшивання матриці зумовлений формуванням “м’яких” поверхневих шарів навколо наповнювача в результаті фізичної модифікації під впливом теплового поля. Це, у свою чергу, попереджує агрегацію дисперсних сполук у матриці внаслідок попереднього прививання шару ланцюгів макромолекул епоксидної смоли при модифікації.

Таблиця 1

Вплив хімічної природи модифікатора на фізико-механічні і теплофізичні властивості епоксидних композитів

Наповнювач	Модифікатор наповнювача	Теплостійкість, Т,К	Руйнівне напруження при згинанні, σ_{zg} , МПа	Модуль пружності при згинанні, Е, ГПа	Внутрішнє напруження, $\sigma_{вн}$, МПа
Матриця	-	351	38,4	3,04	2,75
CuO	ПДЕА-4	324	28,4	2,67	0,70
	ПЕ-220	330	29,7	2,92	0,85
	ЕД-20	360	59,5	4,57	3,36
	Без модифікації	358	45,1	3,69	2,73
КШ	ПДЕА-4	338	39,5	2,35	1,21
	ПЕ-220	339	36,6	2,46	1,01
	ЕД-20	360	59,2	4,80	1,63
	Без модифікації	355	41,2	3,12	1,91
Al ₂ O ₃	ПДЕА-4	315	35,1	2,99	0,53
	ПЕ-220	322	37,9	2,54	1,10
	ЕД-20	359	53,4	4,67	2,23
	Без модифікації	357	40,2	3,44	1,76

* Концентрація наповнювача - 80мас.ч. на 100мас.ч. в'язучого.

Дослідження впливу модифікаторів на формування поверхневих прошарків і, відповідно, когезійні характеристики ЕКМ показало, що у наповнених гетерогенних системах при розробці композитів слід враховувати рухливість макромолекул і концентрацію компонентів олігомерної матриці. В результаті селективного впливу як модифікованої, так і немодифікованої поверхні дисперсної частинки, макромолекули епоксидної смоли взаємодіють з нею. Це зумовлює зменшення молекулярної рухливості у поверхневих шарах. Дані процеси призводять до зменшення адсорбційної взаємодії пластифікаторів з поверхнею наповнювачів, а це зумовлює збільшення їхньої концентрації у таких поверхневих шарах. Це призводить до збільшення їхньої молекулярної рухливості порівняно з рухливістю у об'ємі матриці. Це забезпечує формування “м’яких” поверхневих шарів із значною величиною гель-фракції та вільного об'єму. Модифікація наповнювача призводить до зміни конформаційного набору макромолекул композиції біля поверхні наповнювача, що зумовлює збільшення кількості фізичних вузлів і зростання ступеня зшивання матриці.

Таким чином, властивості гетерогенних систем залежать від фізичного та хімічного зшивання сітки полімерної матриці, рухливості і конформаційного набору ланцюгів макромолекул олігомерного в'язучого. Дані фактори, у свою чергу, визначаються як технологічними параметрами процесу формування матеріалу, так і концентраційними характеристиками компонентів олігомерної матриці. Регулюючи склад інгредієнтів у системі, природу модифікаторів і температурно-часові параметри полімеризації, можна керувати властивостями композитів. З метою вибору

оптимального модифікатора і для підтвердження висловлених припущень на наступному етапі проведені експериментальні дослідження з використанням методу електронної мікроскопії. Встановлено (рис. 2,а), що модифікація наповнювача пластифікатором ПЕ-220 призводить до утворення пор на поверхні композиту. У той же час уведення КШ, модифікованого епоксидною смолою ЕД-20, призводить до формування ЕКМ, де практично відсутні пори (рис.2,б). Це додатково підтверджує те, що у наповнених гетерогенних системах із модифікованим наповнювачем більш інтенсивно відбуваються процеси дифузії і хемосорбції макромолекул олігомерів у поверхневих шарах. Це призводить до зміни характеру структуроутворення і швидкості релаксаційних процесів. Як відомо [7], фізичні вузли, що формуються під час температурного прививання модифікаторів до поверхні дисперсних частинок, руйнуються у тепловому полі при температурах, які вищі температури склування ЕКМ. У процесі температурного зшивання внаслідок руйнування фізичних вузлів відбувається випаровування надлишку полієфіру ПЕ-220. Такі процеси зумовлюють появу пор у об'ємі матеріалу і на його поверхні (рис.2,а). Встановлено, що уведення дисперсного наповнювача КШ, модифікованого епоксидною смолою ЕД-20, забезпечує формування композиту, що характеризується рівномірним розподілом дисперсних частинок. Це зумовлює зменшення внутрішніх напружень і підвищення фізико-механічних характеристик епоксикомпозитів (табл.1). На основі приведених досліджень можна зробити наступні висновки.

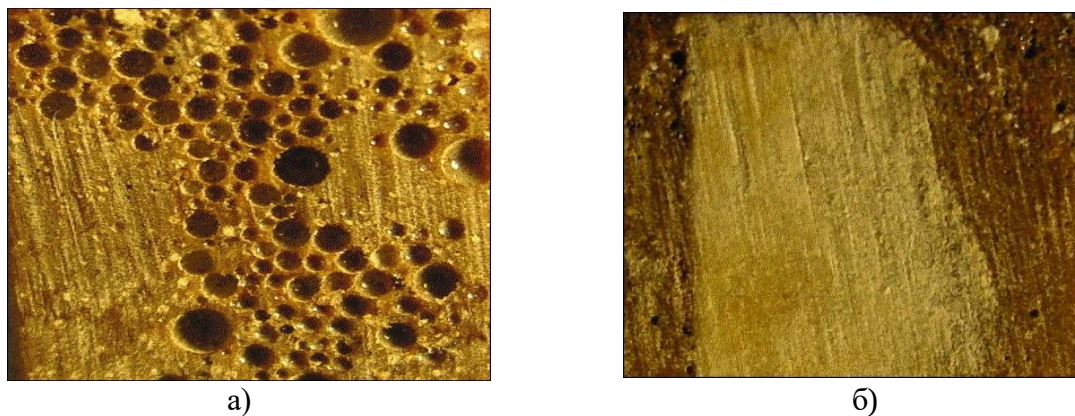


Рис.2. Мікрофотографії зламу епоксидних композитів, наповнених дисперсіями коричневого шламу, що модифіковані полієфіром ПЕ-220 (а) та епоксидною смолою ЕД-20 (б)

Висновки. У роботі експериментально встановлено, що при формуванні епоксикомпозитних матеріалів підвищення експлуатаційних властивостей гетерогенних систем поряд із традиційними методами пластифікації і наповнення дисперсними сполуками олігомерної матриці перспективним є спосіб модифікації дисперсій компонентами в'язучого. Результати досліджень показують, що властивості поверхневих прошарків і ступінь зшивання матриці у них суттєво залежать від хімічної природи модифікаторів, а також – від концентрації компонентів олігомерного в'язучого. Встановлено, що при вибраних режимах формування матеріалів перспективним є модифікація дисперсних частинок епоксидною смолою у тепловому полі. Це дозволило забезпечити підвищення фізико-механічних та теплофізичних властивостей композитів на 40-65%. Розглянуті вище дані свідчать про те, що експлуатаційні властивості епоксикомпозитів залежать від ступеня зшивання матриці у поверхневих шарах, керування властивостями яких досягали тепловою обробкою, модифікацією наповнювачів олігомерами та вибором дисперсій з різною активністю до полімерної матриці. Важливим з наукової і практичної точки зору є формування гетерогенних систем із значним ступенем зшивання у поверхневих прошарках шляхом фізичного прививання макромолекул під впливом різноманітних силових полів. Такі дослідження планується провести у майбутньому.

In the work the possibility to use modified resin ED-20 as the basis of polymeric matrix for making polymeric-composition protective covering is examined. If is investigated the influence of quantity, chemical and magnetic nature of the fillers to adhesive properties and inner tension of the composition covering. If is found out the presence of magnetic adhesion on the board of phase division composition covering steel lining.

Література:

1. Фабуляк Ф.Г. Молекулярная подвижность полимеров в поверхностных слоях.- К.: Наукова думка,1983.-144с.
2. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Бадищук В.І. Вплив активності наповнювача на властивості епоксидних матеріалів // Вісник ТДТУ.-Тернопіль.-2003.-Т.8,№4.-С.12-20.
3. Сухарева Л.А. Долговечность полимерных покрытий.- М.: Химия, 1984.- 368с.
4. Портненко С.В., Яременко Ж.М., Скакун В.А. Формование изделий из высоконаполненных полимер-керамических смесей (обзор) // Пластические массы.-№5,1990.-С.30-35.
5. Липатов Ю.С. Физико-химические процессы на границе раздела в полимерных композициях.- В кн.: Физическая химия полимерных композиций.- К.: Наукова думка, 1974.-184с.
6. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибитры коррозии металлов.-К.:Техніка,1981.-183с.
7. Стухляк П.Д. Эпоксидные композиты для защитных покрытий. -Тернополь: Збруч.-1994.-180с.

Одержано 15.03.04 р.