

УДК 667.64:678.026

А.Букетов, канд.техн.наук; П.Стухляк, докт.техн.наук; В.Бадищук
Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя.

ВПЛИВ АКТИВНОСТІ НАПОВНЮВАЧА НА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ МАТЕРІАЛІВ

Проаналізовано аспекти підвищення фізико-механічних, теплофізичних властивостей та зниження внутрішніх напружень у полімеркомпозитних матеріалах при введенні наповнювача різної магнітної природи. Встановлено, що характер структуроутворення у композитах визначається взаємодією на межі поділу наповнювач-полімер, на що суттєво впливають магнітні властивості наповнювача. Експериментально доказано, що використання дисперсного наповнювача феро- та парамагнітної природи дозволяє в широких межах регулювати експлуатаційні параметри захисних покриттів за рахунок структуруючих ефектів.

Умовні позначення

σ_p - руйнівне напруження при відриві, МПа;

$\sigma_{вн}$ - внутрішні напруження, МПа.

Полімеркомпозитні покриття (ПКП) з мікродисперсними наповнювачами на даний час широко використовують для захисту від корозії, спрацювання та пошкодження технологічного устаткування і машин внаслідок хімічного впливу зовнішнього середовища в різних галузях промисловості. Широкий спектр використання захисних ПКП в хімічній, харчовій та нафтопереробній промисловостях ставить задачу розробки епоксикомпозитів не тільки із значною корозійною стійкістю, але й з високими фізико-механічними і теплофізичними властивостями. Це дозволить ефективно їх застосовувати для захисту механізмів від руйнування при знакозмінних навантаженнях та гредієнту температур, що забезпечить збільшення довговічності і надійності обладнання. У зв'язку з цим, завдання створення нових захисних покриттів з

оптимальними властивостями є актуальним і перспективним на даний час. Відомо [1], що використання низькомолекулярного епоксидного в'язучого і дисперсних неорганічних наповнювачів відкриває широкі можливості для створення нових матеріалів і формування на їх основі багатошарових захисних покриттів з унікальними фізико-механічними властивостями.

Метою даної роботи є розробка захисних ПКП з високими експлуатаційними властивостями на основі нових матеріалів, структуроутворення яких зумовлено хімічною і магнітною дією дисперсних наповнювачів.

В даній роботі при формуванні полімерної матриці використовували низькомолекулярну епоксидно-діанову смолу ЕД-20, яка має вищі фізико-механічні властивості порівняно з іншими марками епоксидних смол, а також – технологічність і розвинуту сировинну базу. Затвердіння епоксидних композитів проводили з використанням низькотемпературного твердника поліетиленполіаміну (ПЕПА). Наповнювачі для полімеркомпозитних матеріалів вибирали за їхньою магнітною природою: діаманетики (електрокорунд, цемент марки А-400), парамагнетики (оксид хрому, оксид міді) та феромагнетики (коричневий шлам (КШ), газова сажа, ферит). Дані тугоплавкі сполуки характеризуються високою міцністю, твердістю та високим модулем пружності. Слід зауважити, що для покращення фізико-механічних характеристик ПКП використовували наповнювачі дисперсністю від 5-10 до 60-65мкм, оскільки зменшення розміру часток збільшує питому поверхню наповнювача.

Відомо [1], що вплив наповнювача на полімер проявляється у зміні фізичних, механічних, структурних, кінетичних, термодинамічних і хімічних властивостей наповнених полімерів. Зокрема, авторами [2] розвинуті і обґрунтовані уявлення про структурну, кінетичну і термодинамічну активність наповнювачів. Дані уявлення охоплюють основні сторони впливу наповнювачів на комплекс фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей полімерів, а також – на їхню структуру при різноманітних умовах її організації. Слід відмітити, що хімія поверхні наповнювачів відіграє важливу роль у визначенні природи взаємодії полімерів з наповнювачем і, відповідно, визначає характеристики композиту.

Встановлено [1,2], що хімічний склад є однією з основних характеристик дисперсних наповнювачів, що визначає їхню реакційну здатність і поверхневу хімічну активність. Однак неможливо спрогнозувати поверхневі хімічні реакції наповнювачів з полімерним середовищем, виходячи з їхнього хімічного складу. Це пов'язано з тим, що хімічний склад наповнювача не визначає характер розподілу активних груп (центрів) на поверхні дисперсних частинок. Авторами [3] підтверджено, що склад і властивості наповнювачів на поверхні далеко не завжди відповідають складу і властивостям наповнювача у об'ємі. Це пов'язано із формуванням на поверхні частинок у процесі взаємодії з навколишнім середовищем окисної плівки, яка блокує кінетично-активні центри наповнювача. Дані фактори впливають на хімічні властивості поверхні наповнювача і, як правило, визначають процеси, що протікають на межі поділу "полімер-наповнювач". Однак при встановленні ступеня міжфазної взаємодії компонентів гетерогенних систем та зшивання полімерної матриці очевидно є необхідність врахування магнітної складової дисперсних наповнювачів. У попередніх роботах [4,5] авторами показано і обґрунтовано вплив концентраційної залежності дисперсних сполук різної магнітної природи на ряд властивостей епоксидних матеріалів. Відмічено важливість обробки композицій зовнішнім магнітним, ультразвуковим і ультрафіолетовим полями у збільшенні ступеня зшивання матриці у поверхневих прошарках, що суттєво покращує властивості епоксикомпозитів. Тому, на даний час, важливим є комплексний підхід до оцінювання впливу як хімічної, так і магнітної складової дисперсних наповнювачів на властивості наповнених епоксидних систем.

Робота базується на комплексних методиках дослідження полімеркомпозитних матеріалів та покриттів на їх основі, які включають вивчення фізико-механічних, теплофізичних властивостей і структури з використанням сучасних методів дослідження. В основі фізичних методів регулювання структури і властивостей полімерних композитів є вплив концентрації та природи наповнювача на структуроутворення і ступінь зшивання епоксидної матриці, що визначає властивості гетерогенних матеріалів у процесі експлуатації. У зв'язку з цим при дослідженні впливу концентрації наповнювачів різної хімічної і магнітної природи на властивості наповнених епоксидів авторами використано різносторонній підхід до визначення оптимального складу та прогнозованого впливу як хімічної, так і магнітної складової дисперсних частинок на структуроутворення і властивості ПКП. Зокрема, одним із факторів, що визначають поведінку матеріалу у процесі експлуатації під впливом агресивних середовищ є внутрішні напруження. Для визначення внутрішніх напружень у ПКП в залежності від хімічної, магнітної природи і концентрації наповнювача використовували консольний метод. З метою стабілізації структурних процесів зразки після витримки протягом двох годин при $T=293\text{K}$ та двогодинної термообробки при температурі $T=443\text{K}$ витримували при нормальних умовах.

Експериментально встановлено, що для вказаних температурно-часових режимів полімеризації величина внутрішніх напружень для епоксидного в'язучого становить 7,2 МПа (рис.1). Уведення дисперсних сполук карбідів і оксидів металів незалежно від їхньої хімічної і магнітної природи при концентраціях до 30-50 мас.ч. (тут і далі за текстом концентрація наповнювача подається на 100 мас.ч. епоксидної смоли) призводить до зниження величини внутрішніх напружень на 30-50%. Отримані результати пояснюють зміною швидкості протікання структуроутворюючих процесів зшивання аморфних систем у процесі полімеризації. Відомо [6], що зшивання полімерної матриці супроводжується різким гредієнтом швидкості протікання фізико-хімічних процесів як біля поверхні металевої основи, так і у об'ємі полімеру. У роботах Ліпатова, Дерягіна, Москвітіна встановлено, що адсорбція хімічно-активних центрів молекул епоксидного олігомеру з активними іонами металевої основи вже на початковій стадії полімеризації призводить до виникнення фізико-хімічних зв'язків на межі поділу фаз "олігомер-основа". Центри зшивання локалізуються на поверхні основи у вигляді фізичних зв'язків, а на наступних етапах у вигляді хімічного зшивання. При цьому ступінь зшивання у об'ємі полімеру є недостатньо великим, що зумовлює значний гредієнт внутрішніх напружень. Це позначається на величині внутрішніх напружень і характеристиках матриці у процесі експлуатації. Уведення наповнювача зумовлює локалізацію макромолекул і надмолекулярних структур олігомеру на поверхні дисперсних частинок, що призводить до збільшення ступеня зшивання матриці у поверхневих прошарках. Експериментально встановлено, що ці припущення добре узгоджуються з даними випробувань руйнівного напруження і модуля пружності при згинанні (рис.2, таблиця). Збільшення ступеня зшивання у поверхневих прошарках полімерної матриці нівелює, на наш погляд, анізотропію внутрішніх напружень ПКП при віддаленні від поверхні основи, що й позначається на їхній величині. При цьому слід врахувати, що введення феромагнітних сполук (КШ, ферит, газова сажа) забезпечує більш суттєве зниження величини внутрішніх напружень порівняно із пара- та діамагнітними дисперсними частинами (рис.1). Даний факт підтверджує припущення про вплив магнітної складової на структуроутворення композиту під час зшивання. Згідно з роботами Ландау, відомо, що некомпенсований магнітний момент феромагнітних частинок забезпечує впорядкування глобулярних конформацій епоксидного олігомеру. Це забезпечує поліпшене зшивання в'язучого у поверхневих прошарках, що зумовлює отримання матеріалу з поліпшеними характеристиками. Збільшення концентрації наповнювача до 100-120 мас.ч. зумовлює

зростання внутрішніх напружень у порівнянні з концентраціями дисперсних порошків 30-50 мас.ч.(рис.1). Згідно з даними оптичної мікроскопії, це пояснюють недостатнім змочуванням частинок наповнювача епоксидним в'язучим, що збільшує дефектність структури матриці у поверхневих прошарках. Низька мобільність ланцюгів макромолекул зумовлена значною в'язкістю і недостатньою змочуваністю в'язучим дисперсних частинок при високих концентраціях наповнювача, що суттєво зменшує вплив хімічної і магнітної активності частинок порошків і позначається на фізико-механічних характеристиках ПКП. Також припускали, що концентрація, хімічна і магнітна природа наповнювача впливають на інші фізико-механічні характеристики сформованих ПКП. Експериментально встановлено вплив концентрації і природи дисперсних сполук на величину внутрішніх напружень, руйнівне напруження, модуль пружності при згинанні, ударну в'язкість полімеризованих гетерогенних матеріалів (рис.1, рис.2, таблиця). Встановлено, що уведення дисперсних часток при оптимальних концентраціях (50-80мас.ч.) зумовлює характерне підвищення руйнівного напруження і модуля пружності при згинанні, а також – ударної в'язкості епоксикомпозитів. Подальше збільшення концентрації наповнювача зумовлює погіршення вищевказаних характеристик, що пояснюють кінетичними і термодинамічними критеріями формування досліджуваних систем, що підтверджено електронними мікрофотографіями зламу наповнених епоксидів (рис.3, рис.4). Зокрема, фрактограми зламу композитів, наповнених феритом (рис.3), вказують на вплив концентрації даної сполуки на структурні перетворення при формуванні даних епоксикомпозитів. Встановлено значну антиседиментаційну стійкість матеріалу, що містить даний наповнювач. Показано, що фрактограми зламу ПКП, наповнених дисперсним феритом при концентрації 15-30 мас.ч. (рис.3,а,б) характеризуються значним напруженим станом, що проявляється у наявності кількості ліній сколювання у полімерній матриці. Збільшення концентрації дисперсних частинок до 50-80мас.ч. призводить до седиментації дисперсного порошку в об'ємі полімеру (рис.3,в,г). Це також зумовлює виникнення значних внутрішніх напружень (рис.1) та формування термодинамічно невірноваженої системи. Слід відмітити, що показники фізико-механічних характеристик систем з даним наповнювачем характеризуються достатньо високими значеннями, порівняно з іншими епоксикомпозитами (рис.2, таблиця), що пов'язано з суттєвим впливом магнітної і хімічної активності даних дисперсних частинок на зшивання матриці. Очевидно, що для формування більш стабільних і кінетично врівноважених систем, слід формувати матеріали з бідисперсним наповнювачем. Розташовуючись в агломератах більш масивних частинок фериту (63 мкм), мікродисперсні частинки технічного графіту, оксиду хрому чи феромагнітного коричневого шламу (10-20 мкм) забезпечать седиментаційну стійкість ПКП. Електронними фотографіями (рис.4) підтверджено дані припущення. Показано (рис.4,а), що уведення частинок технічного графіту забезпечує значну антиседиментаційну стійкість системи, яка у той же час характеризується великою кількістю газових включень і неоднорідністю системи. Це суттєво знижує когезійну міцність системи, що позначається на фізико-механічних характеристиках ПКП з даним наповнювачем (рис.2, таблиця). Наповнення системи електрокорундом, як видно з рис.4,б, також призводить до седиментації наповнювача. Різка межа поділу між наповненим матеріалом і ненаповненим полімером призводить до зростання гредієнту внутрішніх напружень, що підтверджено виникненням ліній сколювання у перехідних областях на фрактограмах зламу даного композиту. Уведення седиментаційно стійких частинок аеросилу при незначних концентраціях, на наш погляд, підвищить когезійну міцність досліджуваних систем за рахунок рівномірного розподілу частинок. Це збільшить стійкість епоксикомпозитів при знакозмінних навантаженнях у процесі експлуатації.

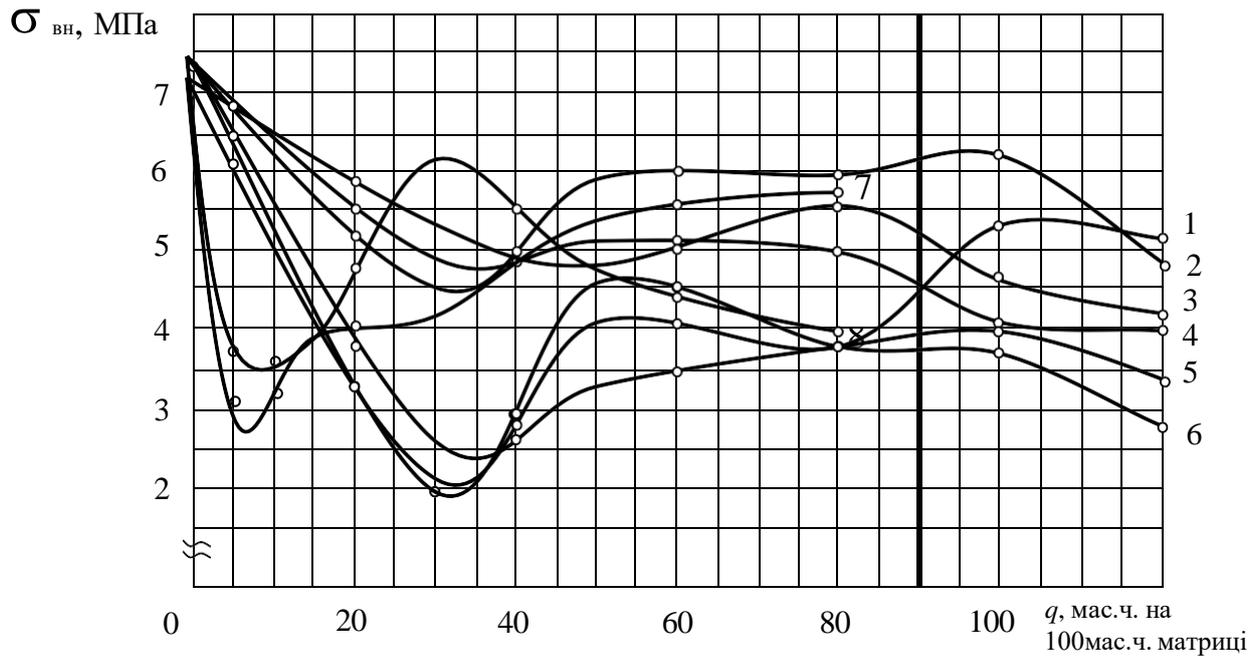


Рис.1. Залежність внутрішніх напружень в епоксикомпозитних покриттях від вмісту і природи наповнювача: 1- оксид міді; 2-оксид хрому; 3-ферит; 4-електрокорунд; 5-цемент; 6-коричневий шлам; 7-технічний графіт; 8-газова сажа.

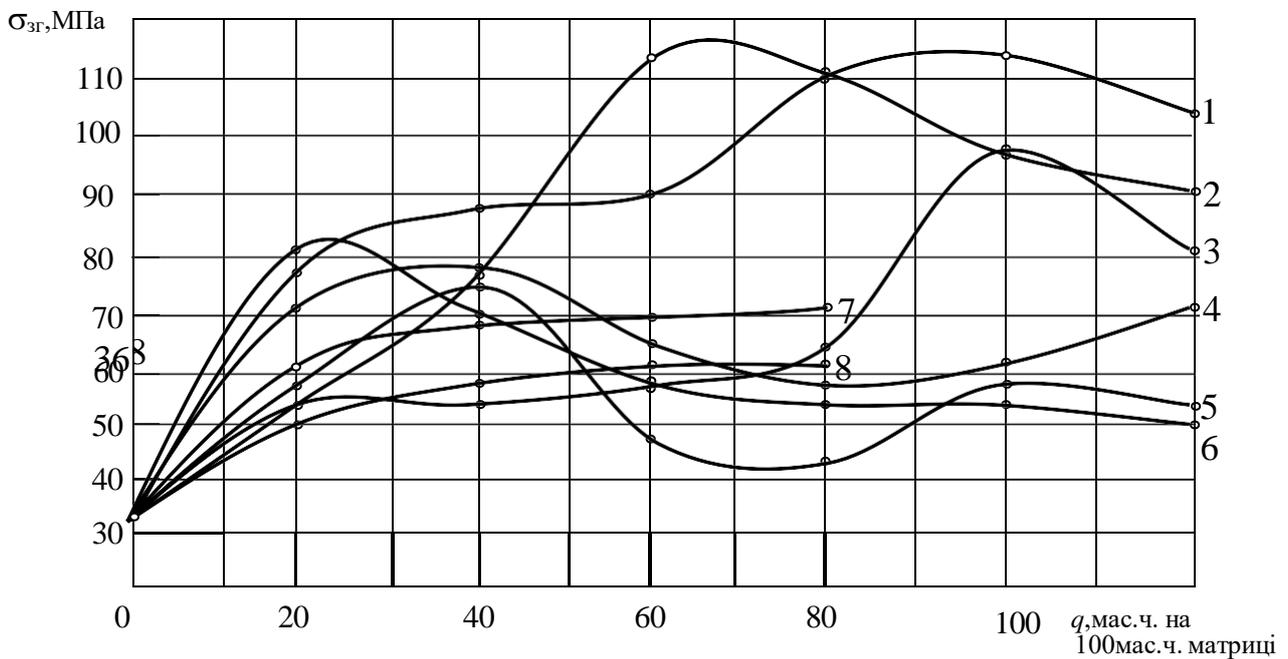


Рис.2. Вплив концентрації дисперсних наповнювачів на руйнівне напруження при згинанні епоксикомпозитів, наповнених: 1-оксид міді; 2—ферит; 3-електрокорунд; 4-цемент; 5-коричневий шлам; 6-оксид хрому; 7-технічний графіт; 8-газова сажа.

Вплив природи і концентрації наповнювачів на модуль пружності при згинанні і ударну в'язкість епоксикомпозитів

Матеріал наповнювача	Концентрація наповнювача, q , мас.ч.	Модуль пружності при згинанні, E , МПа	Ударна в'язкість, a , кДж/м ²
-	0	3,6	6,3
Газова сажа	5	4,68	9,06
	15	8,57	8,68
	30	5,75	8,66
	50	4,85	9,16
	80	6,56	10,73
Техн, графіт	5	5,95	9,77
	15	7,03	9,79
	30	5,47	9,78
	50	6,12	9,74
	80	5,72	9,63
Коричневий шлам	30	8,41	9,64
	50	7,03	10,33
	80	6,95	10,43
	100	6,74	9,98
	120	6,52	9,32
Ферит	30	5,58	9,96
	50	7,97	10,95
	80	8,26	10,98
	100	8,73	11,19
	120	8,42	9,92
Оксид хрому	30	5,26	9,67
	50	5,43	9,70
	80	5,74	9,79
	100	5,73	9,03
	120	5,42	8,94
Оксид міді	30	5,16	8,68
	50	5,21	9,15
	80	5,17	9,83
	100	5,82	9,43
	120	5,68	8,81
Електрокорунд	30	6,36	8,59
	50	6,73	10,20
	80	7,22	9,48
	100	7,67	9,29
	120	8,54	8,55
Цемент	30	4,95	9,17
	50	5,43	10,59
	80	5,92	9,95
	100	6,12	9,33
	120	8,84	8,64

Приведені дані свідчать про те, що при однаковому об'ємному вмісті мікродисперсних частинок у ПКП найбільше руйнівне напруження при згинанні, модуль пружності при згинанні спостерігається в композитах, наповнених феро- та парамагнетиками. Крім того встановлено, що найбільша ударна в'язкість характерна для матеріалів, наповнених КШ. Це пояснюють значною когезійною міцністю та седиментаційною стійкістю епоксидних систем з даним наповнювачем.

Експериментальними дослідженнями, висвітленими у роботах [4,5], показано вплив магнітних сил на попередження агрегації частинок червоного та коричневого шламів в олігомерній системі. Методом електронної мікроскопії підтверджено рівномірність розподілу наповнювача в об'ємі епоксидного олігомеру у процесі зшивання. Це забезпечує формування поверхневих прошарків значної густини, збільшує ступінь зшивання в'язучого, когезійні характеристики системи, що, відповідно, покращує фізико-механічні властивості епоксикомпозитів.



а)



б)



в)



г)

Рис.3. Структура епоксидних композитів, наповнених феритом при концентраціях:
а) 15мас.ч.; б) 30мас.ч.; в) 50мас.ч.; г) 80мас.ч..



а)



б)

Рис.4. Структура епоксидних композитів, наповнених технічним графітом (а) та електрокорундом (б).

З метою підтвердження достовірності отриманих експериментальних результатів та розвинутих теоретичних положень авторами проведені випробування теплофізичних властивостей наповнених епоксидів. Встановлено підвищення теплостійкості (за Мартенсом) на 15-18% при уведенні в епоксидну матрицю дисперсних наповнювачів при оптимальних концентраціях 50-80 мас.ч.(рис.5). Подальше зростання концентрації у системі дисперсій зумовлює нерівномірність зшивання та дефектність структури у поверхневих прошарках, що призводить до зниження теплофізичних характеристик ПКП. Методом ЕПР-спектроскопії встановлено суттєве зменшення парамагнітних центрів у системах з підвищеним вмістом наповнювача. Це зменшує можливість утворення фізичних і хімічних зв'язків макромолекул епоксидного олігомеру з активними центрами на поверхні дисперсних часток. Крім того, недостатня змочуваність наповнювача, як було показано вище, також є причиною зменшення фізико-механічної взаємодії на межі "полімер - наповнювач" і також спричиняє зниження теплофізичних характеристик досліджуваних композитів.

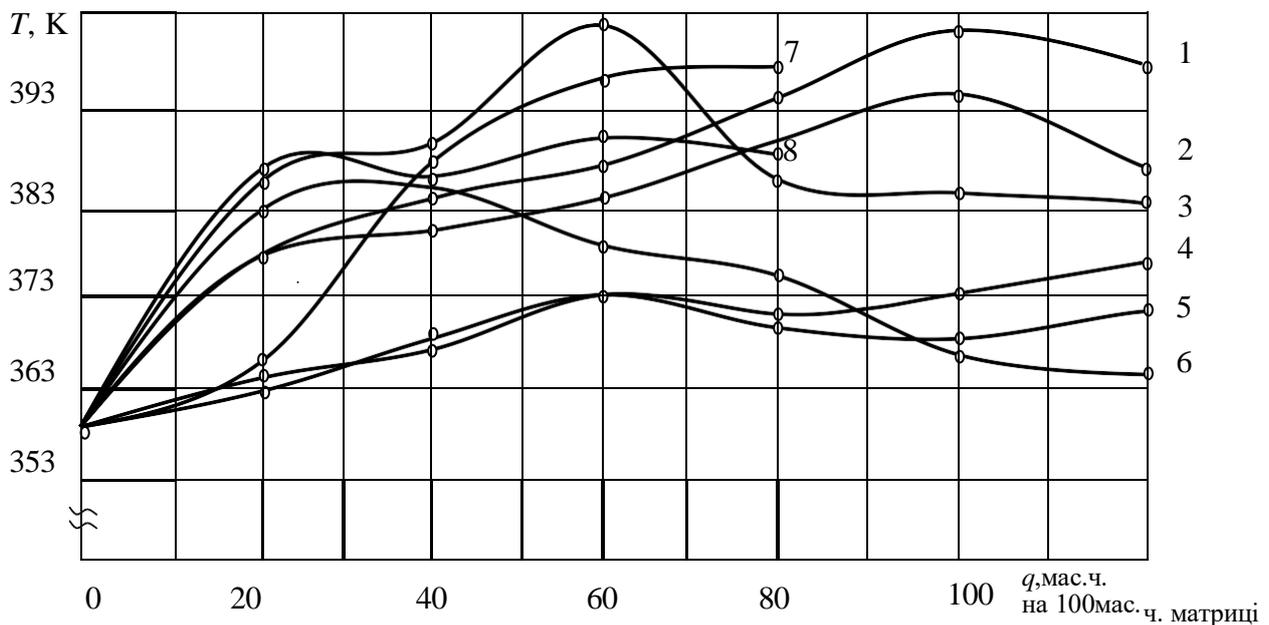


Рис.5. Залежність теплостійкості (за Мартенсом) епоксидних композитів від вмісту і природи наповнювача:

- 1- оксид хрому; 2-цемент; 3-оксид міді; 4-коричневий шлам;
5-електрокорунд; 6-ферит; 7-технічний графіт; 8-газова сажа.

Висновки

На основі проведених комплексних досліджень фізико-механічних і теплофізичних властивостей епоксидних композитів авторами встановлено синергійний вплив хімічної і магнітної активності дисперсного наповнювача на експлуатаційні характеристики за рахунок зміни структури гетерогенних епоксидних систем. Встановлено кореляційну залежність між зміною внутрішніх напружень і руйнівним напруженням, модулем пружності при згинанні ПКП в залежності від концентрації дисперсних сполук. Встановлено, що найбільш суттєвий вплив на фізико-механічні і теплофізичні характеристики мають наповнювачі з феромагнітними властивостями, а подальше покращення даних характеристик здійснюють уведенням бінарних дисперсій, що підтверджено дослідженням фізико-хімічних і теплофізичних характеристик епоксидних матеріалів. З метою підвищення когезійної і адгезійної міцності епоксидних композитів, а також для збільшення їхньої седиментаційної стійкості, авторами планується у майбутньому використання бідисперсного наповнювача для наповнення епоксидних матриць. Це, на наш погляд, забезпечить зростання гелеутворення у епоксидних системах, що буде сприяти стабільності характеристик матеріалу у процесі експлуатації.

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. It is investigated the influence of quantity, chemical and magnetic nature of the fillers to adhesive properties and inner tension of the composition covering. It is found out the presence of magnetic adhesion on the board of phase division composition covering steel lining.

Література

1. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров.-М.:Химия,1989.-192 с.
2. Соломко В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры.-К.:Наукова думка, 1980.-264 с.
3. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров.- М.: Химия, 1969.- 318 с.
4. Букетов А.В. Адгезійна міцність та внутрішні напруження полімер-епоксидних композитів // Вісник ТДТУ.-Тернопіль.-1997.-Т.2,Ч.2.-С.107-110.
5. Кальба Є.М., Букетов А.В., Савчук П.П., Голотенко С.М. Дослідження адгезійної міцності полімернаповнених захисних покриттів//Фізико-хімічна механіка матеріалів.-1999.-Т.35.-N1.-С.109-111.
6. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Пер. с англ. под ред. Г.С.Каца, Д.В.Милевски.- М.: Химия, 1961.- 736 с.

Одержано 02.07.2003 р.