



Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет
Шосткинський інститут Сумського державного університету
Центральний науково-дослідний інститут
озброєння та військової техніки Збройних сил України
Державне підприємство
«Державний науково-дослідний інститут хімічних продуктів»
Виконавчий комітет Шосткинської міської ради
Казенне підприємство «Шосткинський казенний завод «Імпульс»
Казенне підприємство «Шосткинський казенний завод «Зірка»

ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ: НАУКА, ЕКОНОМІКА ТА ВИРОБНИЦТВО

МАТЕРІАЛИ
III Міжнародної
науково-практичної конференції
(м. Шостка, 23-25 листопада 2016 року)



УДК 678.686:678.

ФІЗИЧНА МОДИФІКАЦІЯ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ**Ю. В. Бардадим**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна

ferocen@i.ua

Висока хімічна стійкість до впливу агресивних середовищ, гарні діелектричні властивості, підвищена зносостійкість зумовлюють широке застосування епоксидних композитів. Вони ефективно використовують для захисту технологічного обладнання від корозії та з метою поліпшення фізико-механічних і теплофізичних властивостей деталей машин у багатьох галузях промисловості. Однак, експлуатація технологічного обладнання в жорстких умовах, зокрема – робота механізмів під впливом агресивних середовищ, при знакозмінних навантаженнях і високих температурах, зумовлює підвищення вимог до експлуатаційних характеристик епоксидних композитних матеріалів. Тому створення нових матеріалів з поліпшеним комплексом експлуатаційних характеристик є одним з основних завдань виробництва композиційних матеріалів [1].

Одним із способів поліпшення фізико-механічних властивостей епоксидних композитних матеріалів є введення у матрицю різних за хімічною природою дисперсних наповнювачів. Додавання оксидів металів дає можливість отримати матеріали з новими характеристиками, що не властиві іншим наповненим полімерам.

Наповнення композитів з метою підвищення експлуатаційних характеристик матеріалів при відносній простоті реалізації є далеким від універсальності і придатне лише для обмеженої кількості дисперсних наповнювачів [2].

До теперішнього часу відомо ряд традиційних методів регулювання експлуатаційних характеристик полімерних композитів. Це зокрема: прогнозована зміна температури і часу полімеризації, тиску, співвідношення компонентів у гетерогенних системах.

Обробка фізичними полями дозволяє комплексно поліпшити фізико-механічні властивості композитних матеріалів, а також може в ряді випадків замінити більш тривалу і енергоємну термообробку, що проводиться з метою прискореної релаксації дефектної структури і її стабілізації в різних матеріалах.

Експериментальна частина

Зразки композитів формували на основі епоксидної смоли ЕД-20 (РФ) дигліцидилового етеру дифенілолпропану-А (ДГЄДФП-А) та твердника – триетилентетраміну (ТЕТА) фірми "Fluka" (США). Стехіометричне співвідношення становило 1 моль епоксидної смоли (ЕС) на 0,18 моль ТЕТА. Для наповнення ЕП використовували порошок оксидів металів CdO, PbO і Cr₂O₃ фірми «Merck Chemicals» (США). Гранулометричну оцінку оксидів металів проводили методом лазерної гранулометрії на приладі «Zetasizer HS 1000» фірми Malvern (UK). Встановлено, що середній розмір частинок CdO становить 190 нм; у розподілі PbO присутні дві фракції із середнім розміром 100 – 200 нм (47,1 %) та 400 – 600 нм (52,8 %); а для Cr₂O₃ – 216 нм (60,1 %) та 699 нм. Для кращого змочування наповнювач оксид металу перед суміщенням з інтермономерами ЕС та ТЕТА обробляли 1% розчином ЕС в ацетоні впродовж 0,5 години. Таким же чином готували до введення в реакційнодатне середовище суміш оксидів металів та поліанілін. Середній розмір частинок для Пан було визначено сканувальною мікроскопією і становить 0,4–0,9 мкм. Вміст Пан становив 1 об. %.

Суміщення ЕС із наповнювачами та термічну стабілізацію їх структури виконували відповідно до розробленої в роботах [3] методики. Зразки були піддані твердненню при нормальних умовах (н.у.), в умовах дії постійного магнітного поля (ПМП) з напруженістю $H = 2 \cdot 10^5$ А/м, або постійного електричного поля (ПЕП) напруженості $E = 1,5 \cdot 10^4$ В/м протягом 24 год і температури 293 – 297К. Створені полімерні композити піддавали температурній стабілізації при 333 ± 2 К впродовж 24 год, після чого зразки вважали готовими до досліджень.

Для дослідження морфологічної структури композити готували у вигляді пластин, проводили травлення поверхні, шліфували і полірували на матовому склі та шовку. Знімки робили на растровому електронному мікроскопі PEMM-102 AT SELMI виробництва Суми (Україна) (збільшення $\times 800$ разів, робоча напруга 15 кВ) у режимі вторинних електронів. Вивчення зразків також здійснювали за допомогою сканувального електронного мікроскопу JSM-6700F, JEOL, Tokyo, Japan (збільшення $\times 7000$ і $\times 25000$ разів, робоча напруга 15 кВ). Зразки напилювали платиною за допомогою приладу для надтонкого напилення JFC-1600 Auto Fine Coater, JEOL, Tokyo, Japan.

За допомогою диференційно скануючої калориметрії досліджували питому теплопровідність та характеристики температурних переходів для ЕП та композитів, наповнених неорганічними наповнювачами. Зразки досліджувалися на приладі Universal V.47A TA Instruments DSC Q 2000 (США). Маса зразка становила 10 – 20 мг. Швидкість розігріву була 20 К/хв. Дослідження проводили в атмосфері азоту.

Результати дослідження та їх обговорення

Як видно з рис. 1, частинки наповнювачів PbO, які містяться в матриці полімеру, є полідисперсними. Візуально видно орієнтацію частинок оксидів металу за напрямком дії фізичного поля.

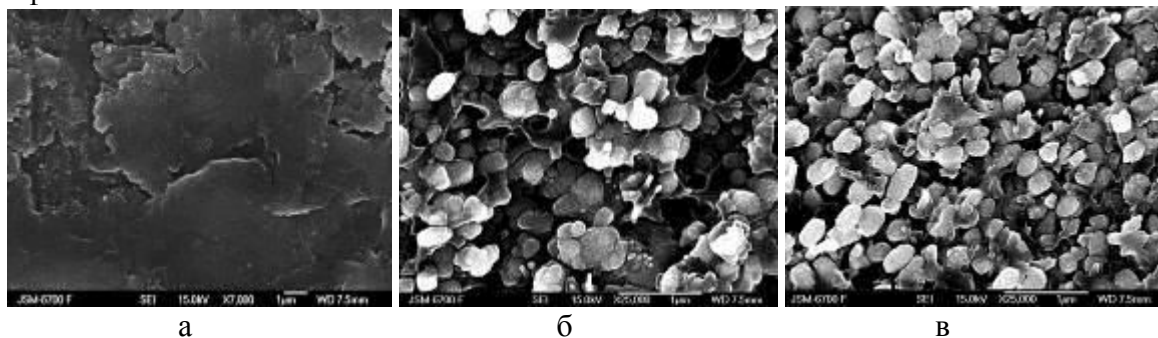


Рис. 1. Електронно-мікроскопічні знімки зразків ЕП (а) та композитів EP – 3% PbO без фізичного поля (б) під впливом фізичного поля (в).

Із порівняння даних ДСК вихідного та сформованого у фізичних полях зразків ЕП (табл. 1) добре видно, що під дією магнітного поля має місце тенденція до зменшення величини як середньоінтервального значення температури прояву сегментального руху T_c (переходу зі склоподібного у високоеластичний стан) міжвузлових ланок молекулярних ланцюгів ЕД-20 і ТЕТА, так і температурного інтервалу ΔT_c перебігу цього процесу. Під дією фізичних полів значення T_c для композитів має тенденцію до зменшення порівняно з відповідними вихідними зразками цих композитів, тоді як величина ΔT_c та зміна теплоємності ΔC_p в цілому залишаються незмінними. Аналогічні зміни величини T_c під дією ЗПМП характерні і для композитів, наповнених сумішшю ПАН і одного з оксидів металів.

Табл. 1. Теплофізичні характеристики ЕП і полімерних композитів, залежно від складу та умов формування

Зразок	н.у.		ПМП		ПЕП	
	Тс, К	$\Delta C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	Тс, К	$\Delta C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	Тс, К	$\Delta C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$
ЕП	342	0,380	341	0,299	339	0,280
ЕП – 3% CdO	341	0,278	338	0,267	333	0,164
ЕП – 3% (CdO + ПАН)	340	0,339	343	0,254	337	0,316
ЕП – 3% PbO	366	0,265	360	0,264	349	0,246
ЕП – 3% (PbO + ПАН)	346	0,321	355	0,269	338	0,353
ЕП – 3% Cr ₂ O ₃	335	0,336	353	0,277	350	0,277

Також було проведено визначення вмісту золь-фракції у зразках епоксидного полімеру та його композитів з оксидами металів, сформованих при різних умовах тверднення (табл. 2).

Табл.2. Залежність золь фракції ЕП і композитів залежно від умов тверднення та складу

Зразок	Вміст золь-фракції Z _i , %		
	н.у.	ПМП	ПЕП
ЕП	0,035112	0,261188	0,70277
ЕП – 3% CdO н.у	1,834587	1,648155	1,775473
ЕП – 3% (CdO + ПАН) н.у	0,66094	0,689589	0,864433
ЕП – 3% PbO н.у	0,636819	0,953182	0,814234
ЕП – 3% (PbO + ПАН) н.у	0,891297	1,910828	2,028826
ЕП – 3% Cr ₂ O ₃	1,23484	1,201248	1,168959
ЕП – 3% (Cr ₂ O ₃ + ПАН)	1,420094	1,031637	1,01619
ЕП – 3% (PbO + Cr ₂ O ₃)	1,003397	-	-
ЕП – 3% (Cr ₂ O ₃ + CdO)	2,231821	-	-
ЕП – 3% (PbO + CdO)	0,9727	-	-

Метод оснований на здатності вимиватися розчинної золь-фракції зразка розчинником і полягає у кількісному визначенні золь-фракції, не зв'язаної з полімерною сіткою (гель-фракцію). Вміст золь-фракції (Z_i, %) у плівках розраховували за формулою:

$$Z_i = \frac{m_1 - m_2}{m}$$

де, m₁ – маса патрона з наважкою до екстракції, г; m₂ – маса патрона з наважкою після екстракції протягом n годин, г; m – наважка вихідного зразка, г.

Ці результати засвідчують, що загалом гель фракція композитів зберігається сталою в межах 99,2– 97,98% тоді, як гель фракція ненаповненої поліепоксидної матриці становить 99,97 – 99,3%.

Ці результати дозволяють стверджувати, що наповнення ЕП оксидами металів, поверхня яких змочена смолою ДГЕДФП-А, не заважає перебігу реакції поліпрієднання та утворення тривимірної хімічної зшивки, як у вихідному поліепоксиді, так і його композитах з оксидами металів різної природи.

Список літератури:

1. Бардадим Ю. В., Віленський В. О. Структура та фізичні властивості полімерних композитних матеріалів, сформованих у постійних магнітному та електричному полях // Полімерний журнал – 2016. – 38, № 2. – С. 115 – 124.
2. Golovin Yu. I., Gribanovsky S. L., Golovin D. Y. Towards nanomedicines of the future: Remote magneto-mechanical actuation of nanomedicines by alternating magnetic fields // Journal of Controlled Release. – 2015. – 219, № 10. – P. 43 – 60.
3. Термічні залежності діелектричних характеристик мезокомпозитів на основі епоксиолімеру та оксидів металів, сформованих у сталих фізичних полях / Ю. В.
4. Бардадим, В. О. Віленський, В. О. Бойко, Т. В. Дмитрієва, В. І. Бортницький // Полімерний журнал. – 2014. – Т. 36, № 2. – С. 146 – 154.