

УДК 620.197.6: 678.043

О.І. Лавренюк

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАПОВНЕНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОМ ЕПОКСИАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ

Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, м. Львів

Розроблено модифіковані полівінілпіролідоном епоксидні композиції та досліджено вплив наповнювачів на їх фізико-механічні властивості. У зв'язку з високими міцнісними характеристиками передбачено перспективність використання таких композицій як компаундів, герметиків чи шпаклівок.

Постановка проблеми. Завдяки вдалому поєднанню високих механічних властивостей та адгезії до багатьох субстратів матеріали на основі епоксидних смол широко застосовуються у різних галузях промисловості. Однак епоксидним полімерним матеріалам притаманні такі недоліки, як: недостатня пластичність, відповідно високі внутрішні напруження в затверднених системах, що призводить до утворення мікротріщин та зниження механічної й електричної міцності зразків. Наявність у структурі епоксидних олігомерів і більшості затверднюючих агентів вільних функційних груп і добра сумісність цих матеріалів з низкою полімерів і мономерів відкривають широкі можливості для керованого регулювання структури епоксидних полімерів та усунення вищезгаданих недоліків.

У попередніх дослідженнях [1–5] передбачено та доведено перспективність використання полівінілпіролідону (ПВП) як модифікатора епоксидних композицій. Зокрема, методами ІЧ-спектроскопії, ядерно-магнітного резонансу, диференційно-термічного аналізу та гель-фракції підтверджена участь ПВП у формуванні триви-

мірної сітки в процесі затверднення епоксидних смол поліетиленполіаміном (ПЕПА). Завдяки перебігу фізико-хімічних взаємодій між компонентами композиції, що супроводжується зростанням ступеня зшивання з утворенням комбінованої просторової сітки, підвищується теплостійкість розробленої композиції на 40°C. Показано, що модифікація епоксидних полімерів ПВП сприяє підвищенню міцносних та адгезійних властивостей, покращенню пластичності, підвищенню водо- та хімістійкості. Позитивний ефект модифікації полівінілпіролідоном проявляється в області концентрацій 2–4 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли.

Отже, на основі одержаних даних можна передбачити доцільність наповнення таких композицій з метою використання їх як заливних компаундів та як композитних матеріалів, які формуються методом заливання у форми. Тому метою роботи є дослідження впливу наповнювачів на фізико-механічні властивості матеріалів на основі модифікованих ПВП епоксидних композицій.

Виклад основного матеріалу. Найсуттєвіше на властивості епоксидних композицій впливають мінеральні наповнювачі та пігменти, вміст

яких у вихідних композиціях може перевищувати 50%. З одного боку введення наповнювачів зменшує витрати епоксидних фарб та зменшує вартість композитів, з другого – покращує властивості покриттів. Так, різні наповнювачі в композиції підвищували адгезійну міцність [6], зносо- і корозійну стійкість захисних покриттів [7,8]. Структура і хімічний склад наповнювачів значно впливає на захисні та фізико-механічні параметри. Суттєве значення має також спосіб і час формування наповнених композицій [9].

Вивчали епоксиамінні композиції на основі смоли ЕД-20 при оптимальному вмісті ПВП 3 мас.ч. Затверднювали композиції з використанням ПЕПА протягом 2 год при кімнатній температурі з подальшою термообробкою 3 год при температурі 90^oС. Як наповнювачі епоксиамінних систем досліджували кварц, каолін, мармурову крихту. Адгезійну міцність зв'язку сталь – полімерне покриття, скло – полімерне покриття при нормальному відриві визначали методом “грибків” за ГОСТ 14760-69, поверхневу твердість – на консистометрі Хеллера, ударну в'язкість – на електронному маятниковому копрі за ГОСТ 4647-80.

Відомо, що при введенні наповнювачів відбувається їх седиментація, а це негативно впливає на формування однорідних композитів, що в кінцевому результаті призводить до погіршення їх властивостей. Основною умовою стійкості до седиментації є висока дисперсність і участь частинок у броунівському русі. З метою досягнення рівномірного розподілу частинок в композиції використовували полідисперсні наповнювачі, гранулометричний склад яких наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Гранулометричний склад наповнювачів

Розмір частинок, мм	Вміст наповнювача, %		
	кварц	каолін	мармурова крихта
0,05	0,40	1,97	3,35
0,1	3,99	6,07	9,42
0,16	6,46	8,60	18,83
0,2	34,72	32,72	58,59
0,315	31,96	19,80	7,46
0,4	21,07	16,88	2,35
0,63	1,40	13,96	0

Експериментально встановлено, що наповнювачі по-різному впливають на властивості епоксиамінних композицій, модифікованих ПВП (рис. 1). Наповнення композицій мармуровою крихтою дозволяє значно підвищити адгезійну міцність покриттів. Це пояснюють підвищеною адсорбцією молекул зв'язувача при полімеризації в присутності дрібнодисперсного наповнювача [6]. Однак, при малому вмісті мармурової крихти (15 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язувача) кількість частинок в одиниці об'єму композиції є недостатньою для максимального структурування і

адгезійна міцність зменшується. При збільшенні вмісту цього наповнювача в композиції (30–60 мас.ч.) зростає адгезійна міцність внаслідок збільшення кількості частинок в одиниці об'єму і, відповідно, кількості контактів між ними, що сприяє коагуляційному структуроутворенню в системі.

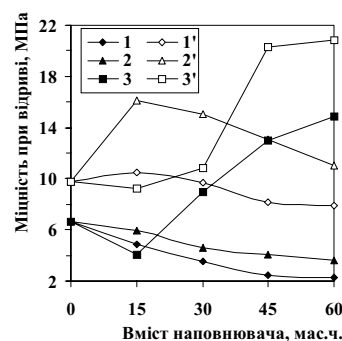


Рис. 1. Залежність адгезійної міцності модифікованих епоксиамінних композицій від вмісту наповнювача: кварц (1), каолін (2), мармурова крихта (3) (1, 2, 3–сталева підкладка; 1', 2', 3'– скляна підкладка)

Наповнення полімерної матриці невеликою кількістю (15 мас.ч.) дисперсних частинок кварцу мало впливає на адгезійну міцність при рівномірному відриві. Із подальшим збільшенням вмісту наповнювача відбувається поступове перенаповнення системи та погіршення структуроутворення композита. Ймовірно, умови взаємодії макромолекул зв'язувача з наповнювачем погіршуються, внаслідок чого зменшується товщина межових прошарків [10], що запобігає формуванню ґраткових структур у покритті, а відповідно, і зменшується когезійна міцність матеріалу. Крім того, в таких композиціях кількість рідкої фази недостатня для рівномірного змочування усіх частинок, вміст полімеру в поверхневих шарах незначний, що теж є причиною зменшення адгезії.

На адгезійну міцність наповнених композицій значною мірою впливає природа підкладки. При наповненні композита кварцевим піском, мармуровою крихтою та каоліном адгезійна міцність покриттів до скляної підкладки значно вища, ніж до сталеві. Причому композиції наповнені каоліном і кварцовим піском характеризуються найвищою адгезією при вмісті наповнювача 15–30 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язувача, а при наповненні мармуровою крихтою цей показник зростає зі збільшенням вмісту наповнювача. Це пояснюється певною спорідненістю між матеріалом наповнювача і підкладки та можливою взаємодією (як фізичною, так і хімічною) між інгредієнтами композиції та наповнювача в умовах затверднення покриття.

Введення наповнювачів викликає зростання поверхневої твердості та ударної в'язкості. Наведені дані (рис. 2) свідчать, що при однаковому

вмісті наповнювачів найнижчу поверхневу твердість мають композити, наповнені мармуровою крихтою, а найвищу – наповнені каоліном. Зокрема, при вмісті каоліну 60 мас.ч. поверхнева твердість композита становить 78,9 МПа, тоді як поверхнева твердість ненаповненого композита – 13,7 МПа.

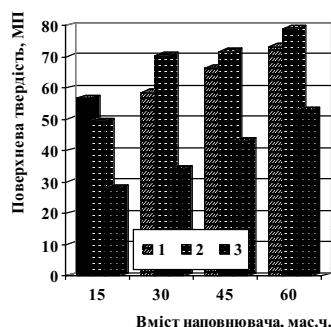


Рис. 2. Залежність поверхневої твердості модифікованих епоксидних композицій від вмісту наповнювача: кварц (1), каолін (2), мармурова крихта (3)

Встановлено, що найбільшою ударною в'язкістю характеризуються композити, що наповнені каоліном (табл. 2). Введення каоліну у кількості 30 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язувача підвищує ударну в'язкість на 50%. Пояснюється це умовами проходження фізико-хімічних процесів при формуванні епоксидних композиційних матеріалів, при якому характерний рівномірний розподіл наповнювача в композиті [6]. Внаслідок агрегації структурних елементів в композитах, наповнених кварцевим піском, утворюється жорстка структура із значними внутрішніми напруженнями, що підтверджується невисокими показниками ударної в'язкості.

Таблиця 2

Вплив наповнювача на ударну в'язкість композицій

Вміст наповнювача, мас.ч.	Ударна в'язкість, кДж/м ²				
	0	15	30	45	60
Кварц	3,40	2,11	2,41	3,22	2,87
Каолін	3,40	4,85	5,10	4,64	4,38

Висновок

Отже, наповнення модифікованих ПВП епоксидних матеріалів дозволяє підвищити міцнісні характеристики, що є передумовою їх використання як компаундів різноманітного призначення поряд з захисними покриттями та герметиками, шпаклівками чи, навіть, преміксами.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Вплив полівінілпіролідону на структурування епоксидних композицій / Т.В. Гуменецький, О.І. Лавренюк, О.В. Молчан, О.В. Суберляк // Вісник НУ "Львівська політехніка". – 2002. – № 447. – С.71-73.
2. Гуменецький Т.В., Лавренюк О.І., Суберляк О.В. Вивчення структурування модифікованих полівінілпіролідонем епоксидних композицій методом ІЧ-спектроскопії // Вісник НУ "Львівська політехніка". – 2004. – № 497. – С.151-153.
3. Дериwатографічні дослідження епоксидних композицій з полівінілпіролідонем / О.І. Лавренюк, В.В. Кочубей, О.В. Суберляк, Т.В. Гуменецький // Вопр. хімії и хім. технології. – 2006. – № 1. – С.68-71.
4. Вплив полівінілпіролідону на водотривкість епоксидних композицій / Т.В. Гуменецький, О.І. Лавренюк, Л.М. Білий, О.В. Суберляк // Вісник НУ "Львівська політехніка". – 2003. – № 488. – С.297-299.
5. Фізико-механічні властивості епоксидних покриттів, модифікованих полівінілпіролідонем / О.В. Суберляк, Т.В. Гуменецький, О.І. Лавренюк, О.Д. Лінинська // Композиционные материалы в промышленности: материалы 25-той юбилейной междунар. конф. – Киев. – 2005. – С.456-458.
6. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Кальба Є.М. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксидних композиційних матеріалів. – Тернопіль: Збруч, 2005. – 182 с.
7. Стечишин М.С., Кальба Е.Н. Кавітаційна стійкість полімеркомпозиційних покриттів в солевих розчинах // Проблеми трия и изнашивания. – 1983. – Вып.24. – С.70-74.
8. Кальба Е.Н. Исследования износостойкости защитных покрытий // Новые порошковые и композиционные неорганические материалы. – К.: ИМП АН УССР, 1983. – С.92-96.
9. Стухляк П.Д., Букетов А.В., Левицький В.В. Епоксидні композиції. Дослідження механізму впливу технології формування на властивості // Хімічна промисловість України. – 2004. – № 5. – С.17-23.
10. Липатов Ю.С. Фізико-хімічні процеси на границі раздела в полимерных композициях // Фізическая химия полимерных композиций. – К.: Наук. думка, 1974. – С.3-17.

Надійшла до редакції 2.04.2013