

Шифр « корозостійкість»

**ВПЛИВ НАПОВНЮВАЧІВ НА ЗАХИСНІ
ВЛАСТИВОСТІ НАПОВНЕНИХ
ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ**

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
РОЗДІЛ 1. ФОРМУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ НАПОВНЕНИХ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ.....	6
1.1. Вплив наповнювачів на процес полімеризаційного отримання епоксидних композитів.....	6
РОЗДІЛ 2 МЕТОДОЛОГІЧНІ ПІДХОДИ ДО ФОРМУВАННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ.....	10
2.1. Одержання та характеристика вихідних речовин і об'єктів дослідження.....	10
2.1.1. Вихідні речовини для одержання епоксидних композитів.....	10
2.1.2. Отверджувачі епоксидних смол.....	11
2.1.3. Наповнювачі композитів на основі епоксидних матриць.....	11
2.2. Одержання полімерних композитів.....	12
2.2.1. Синтез високодисперсного магнетиту.....	13
2.2.2. Синтез поліаніліну.....	13
2.3. Водопоглинення наповнених епоксидних композицій.....	14
РОЗДІЛ 3. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАПОВНЕНИХ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ.....	15
3.1. Вплив природи наповнювача на водопоглинання наповнених полімерних плівок.....	15
3.2. Особливості водопоглинання наповнених епоксидних композицій.....	17
3.2. Дослідження корозійної тривкості термореактивної суміші ЕД-20 – Fe ₃ O ₄ – ПАН-ТСК.....	21
ВИСНОВКИ.....	25
СПИСОК ВКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ЛІТЕРАТУРИ.....	26

ВСТУП

Актуальність досліджень. В сучасних умовах, коли на східних теренах України ідуть бойові дії, особливої актуальності набувають дослідження, пов'язані з розробкою нових поверхневих покриттів для захисту військової техніки. Для успішного нанесення таких покриттів за умов навколишнього середовища, а також періодичного впливу механічних факторів необхідно забезпечити їм досить високі антикорозійні властивості. З цією метою використовуються захисні покриття на основі епоксидних смол, які застосовуються в технології зниження помітності для маскування засобів озброєння і військової техніки від виявлення радіолокаційними засобами [1].

Забезпечення необхідних експлуатаційних характеристик епоксидних матеріалів досягається шляхом введення до їхнього складу мінеральних чи органічних наповнювачів різного типу [2–4], однак механізм їхнього впливу на фізико-хімічні властивості композитів залишається до кінця не з'ясованим. Введення наповнювачів до складу полімерних композитів, в тому числі і епоксидних, не тільки значно поліпшує технологічні властивості полімерів, але й суттєво впливає на водостійкість, мікротвердість, електропровідність і інші показники композиційних матеріалів [5–9]. При цьому важливим аспектом їх застосування є стійкість до дії вологи та агресивних середовищ, а також механічних навантажень.

Композиційні матеріали, що складаються з епоксидної діелектричної матриці та феромагнітних матеріалів, які використовують для підвищення захисних властивостей полімерних покриттів привертають велику увагу протягом останніх десятиліть.

Мета і задачі дослідження. Мета роботи – вивчення впливу мінеральних наповнювачів (слюда, графіт, алюміній, ферум(II, III) оксиди), та полімерної суміші ЕД-20 – Fe_3O_4 – ПАН-ТСК на процеси водопоглинання, хімічну стійкість плівкових зразків на основі епоксидних полімерних матриць: УП-655, ЕД-20. Встановлення зв'язку між фізико-хімічними властивостями композитів,

хімічною будовою та вмістом компонентів, розробка на цій основі ефективних методів отримання композитного покриття, яке володіло б комплексом антикорозійних властивостей.

Основні етапи роботи:

- дослідження впливу неорганічних наповнювачів на процеси синтезу та фізико-хімічні властивості аміно-епоксидних композитів;
- синтез гібридних композитів полімер-магнетит із захисними та анти корозійними властивостями на основі термореактивної епоксидної смоли ЕД-20, наповненої магнетитом Fe_3O_4 та провідним полімером;
- дослідження водопоглинання наповнених епоксидних композитів;
- дослідження стану поверхні покриття у процесі корозії у 3 % водному розчині натрій хлориду за температури $18 \pm 2^\circ\text{C}$ за допомогою вимірювання електрохімічного потенціалу досліджуваного зразка, нанесеного на поверхню сталі.

Об'єкт дослідження – основні фізико-хімічні процеси утворення, а також захисні властивості полімерних композитів на основі епоксидних матриць УП— 655 та ЕД–20 з наповнювачами різної природи;

Предмети дослідження - фізико-хімічні властивості (водопоглинання, хімічна стійкість) композитів на основі аліфатичної епоксидної смоли УП–655 та мінеральних наповнювачів (слюда, графіт, алюміній, ферум (III) оксиди), а також термореактивної суміші ЕД-20 – Fe_3O_4 –ПАН-ТСК (толуенсуфокислота).

Методи дослідження: термогравіметрія, вимірювання електрохімічного потенціалу.

Наукова новизна отриманих результатів. Досліджено вплив високодисперсних мінеральних наповнювачів (слюда, графіт алюміній окид, магнетит) на водопоглинення наповнених епоксидних композитів. Причому характер цього впливу значною мірою залежить як від типу наповнювача, так і від його вмісту. Запропоновано склад гібридного композиту полімер-магнетит з захисними та антикорозійними властивостями на основі термореактивної епоксидної смоли ЕД-20, наповненої магнетитом Fe_3O_4 та провідним полімером

(поліаніліном (ПАН), легованим толуенсульфокислотою (ТСК)). Встановлено оптимальний склад суміші наповнювачів з хорошими електричними та магнітними властивостями в кількості 10 % (5% ПАН-ТСК та + 5% Fe_3O_4), що забезпечує високі антикорозійні властивості покриття на поверхні сталі.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлений зв'язок фізико-хімічних властивостей композитів з їхнім складом та будовою полімерів дає можливість прогнозувати властивості полімерних композитів з мінеральними наповнювачами. Запропоновані підходи до отримання композиційних полімерних матеріалів спеціального (антикорозійного) призначення та знайдені співвідношення компонентів, які забезпечують їхні оптимальні фізико-хімічні властивості, можуть бути використані при розробці нових антикорозійних покриттів. Результати роботи доповідались та обговорювались на VIII Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. Хіміко-технологічний факультет КПІ ім. Ігоря Сікорського 22-23 квітня 2020 року. За матеріалами досліджень опублікована стаття авторів: Гнесь О.В. / О.В. Гнесь, Г.В Мартинюк, М.В. Яцков.// Студентський вісник НУВГП. – 2020.– Вип.1(13) –С. 112–114.

Особистий внесок студентки. Завдання науково-дослідницької роботи формулювалось при безпосередній участі учениці. Аналіз літературних даних, експериментальні роботи з вивчення умов синтезу і отримання зразків, з дослідження їх водопоглинення, проводились автором за участю наукового керівника к.х.н. Мартинюк Г.В. та наукового консультанта проф. Яцкова М.В.

Структура і обсяг роботи. Науково-дослідницька робота викладена на 28 сторінках, включає 8 рисунки, 2 таблиці; складається з вступу, літературного огляду, методичної частини та розділу експериментальної частини, висновків та списку використаних джерел літератури з 26 найменувань.

РОЗДІЛ 1. ФОРМУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ НАПОВНЕНИХ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ

Серед великої кількості композитних полімерних матеріалів важливе місце належить епоксидним смолам та їх композитам з мінеральними неорганічними, органічними, а також полімерними наповнювачами [2, 3].

Важливим компонентом епоксидних композитів є органічні, мінеральні або полімерні наповнювачі, які являють собою волокнисті армовані матеріали або високодисперсні порошки. Введення наповнювача викликає зміни всіх властивостей полімерного матеріалу, поліпшуючи або погіршуючи їхні показники, порівняно з вихідним полімером [4].

Наповнення – найпоширеніший спосіб фізичного модифікування полімерів з метою надання їм специфічних властивостей (теплостійкості, механічної міцності, зменшення усадки, абразивної здатності, магнітної сприйнятливості). Наповнення епоксидних полімерів (на стадії їхнього отвердіння) дає змогу одержати композитні матеріали з певними фізико-механічними, технологічними й експлуатаційними характеристиками [5].

Однією з фундаментальних проблем сучасної хімії полімерів – створення гібридних органо-неорганічних струмопровідних полімерних матеріалів на основі епоксидних смол, які володіють високими експлуатаційними характеристиками, хімічною та термічною стійкістю [6–8].

1.1. Вплив наповнювачів на процес полімеризаційного отримання епоксидних композитів

Прогрес у різних галузях науки і техніки обумовлює потребу у створенні нових полімерних композиційних матеріалів, які б володіли комплексом необхідних властивостей (тепло- й електропровідність, термічна стабільність, значна адгезія до різних матеріалів) [9].

Наповнювачі – це тверді речовини неорганічного та органічного (полімерного) походження, що вводять в склад полімерів у достатньо великих

кількостях (більше за 5%). Вибір наповнювачів визначається насамперед розмірами й формою його частинок, розподілом їх за дисперсністю, а також характером їхнього упакування. Вони надають пластмасам міцності, твердості, теплостійкості, а також деяких спеціальних властивостей. Крім того, наповнювачі знімають усадку за пресування [9].

Наповнювач розподіляється в полімерній матриці з утворенням різних структур: матричної, статистичної, орієнтованої, стоїстичної. Крім того, частинки наповнювача можуть розподілятися між гранулами або глобулами полімера. Всі структури, крім матричної, зустрічають в реальних полімерних матеріалах, тоді як матрична властива нанорозмірним полімер-полімерним композитам [9]. Найважливішою характеристикою системи полімер-наповнювач є середня відстань між частинками; яка на думку багатьох авторів буде визначати їх властивості.

Більшість традиційних дисперсних наповнювачів – мінерали, які добувають із скельних порід або руд (з каменю) і відповідною обробкою перетворюють у порошки. Деякі наповнювачі (осаджені силікати, кальцій карбонат) мають більш правильну форму. Багато типів наповнювачів містять частинки різної форми. Хімічний склад – основна характеристика наповнювачів, яка у більшості випадків зумовлює можливість їхнього застосування. Особливе значення має реакційна здатність наповнювачів, що є властивістю, яка тісно пов'язана з їхнім хімічним складом.

До ідеального наповнювача висуваються особливі вимоги, які дуже важко поєднати в одному наповнювачі: висока міцність, хороші фізико-механічні властивості, низьке водопоглинення, хороша змочуваність, відсутність шкідливих домішок, невисока вартість, висока хімічна стійкість і термостійкість, негорючість, можливість надати будь-яку форму і розміри частинок. Наповнювачі повинні дуже добре суміщатися з полімером або диспергуватися в ньому, утворюючи однорідні композити. Вони не повинні змінювати свої властивості при зберіганні, обробці й експлуатації. Підбираючи відповідні наповнювачі можна регулювати хімічну стійкість, теплостійкість, тепло- і

електропровідність й інші характеристики композиційних полімерних матеріалів [10]. За використання твердих наповнювачів різної природи (полімери, метали, кераміка) й структури вдається одержати велику кількість різноманітних властивостей матеріалу. Наповнювачами полімерних композитів використовують будь-які природні і штучні матеріали, після відповідної обробки й надання їм необхідної форми, структури, розмірів матеріалу.

Одним із нерозв'язаних до кінця питань при розробці наповнених епоксидних композицій є питання впливу природи наповнювача на структуру і властивості полімерної матриці [4]. Змінюючи вміст компонентів, температуру, тривалість полімеризації забезпечують отримання композитів з наперед заданими оптимальними властивостями. Тому сьогодні є актуальними комплексні дослідження, які можуть всебічно розкрити особливості взаємодії епоксидного полімеру з твердим наповнювачем [11].

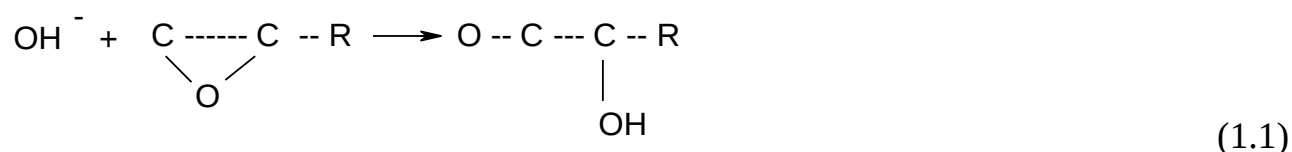
Невід'ємним компонентом, наповнених епоксидних полімерних композиційних матеріалів, є мінеральний наповнювач. Це— волокнисті армовані матеріали або високодисперсні порошки. Наповнювачами полімерних матеріалів можуть бути будь-які речовини, що зберігають твердий стан в звичайних умовах і в процесі їх введення в полімер. Введення наповнювача викликає зміни всіх властивостей полімерного матеріалу, поліпшуючи або погіршуючи їх показники в порівнянні з вихідним полімером, а також впливає на механізм отвердіння утворених композитів. Механізм міжфазної взаємодії в системі полімер-наповнювач дуже складний і повністю не з'ясований, хоча цю проблему інтенсивно досліджують [2].

В випадку епоксидних полімерів дослідження взаємодії полімер-наповнювач ускладнюється тим, що 1) отримані зразки утворюються в результаті отвердіння низькомолекулярних олігомерів в присутності наповнювача; тобто наповнювач може впливати не тільки на надмолекулярну, але і на молекулярну структуру полімеру, а також на процес отвердіння

олігомерного зв'язуючого, вступаючи в хімічні реакції з реакційноздатними групами епоксидних олігомерів і зв'язуючими;

2) оскільки процес утворення епоксидного полімеру з олігомера і отверджувача відбувається в присутності наповнювача, тому важко розділити вплив технологічних факторів і поверхневих ефектів.

Хімічна взаємодія епоксидної смоли з наповнювачем може протікати згідно механізму взаємодії поверхневих OH^- груп наповнювача з епоксидними групами:



В результаті реакцій між смолою і полімером виникають в основному міцні хімічні зв'язки типу $\text{C} - \text{O}$, які в значній мірі обумовлюють високу адгезію епоксидних олігомерів [11].

Так, між активними функціональними групами епоксидних смол і наповнювачем може відбуватися хімічна взаємодія з утворенням міцних хімічних зв'язків. Незважаючи на важливість процесів міжфазної молекулярної взаємодії в наповнених полімерах, багато аспектів цих процесів ще мало досліджені. Так, як структура полімерів формується в присутності наповнювачів, то можна очікувати, що вони будуть впливати не тільки на структуру і властивості отверджених полімерів, але і на сам процес отвердіння. [12].

Наповнювач може виступати в якості хемосорбента, вибіркового сорбента, речовини, що викликає деструкцію смоли, каталізатора або інгібітора реакції затвердження, постачальником атомів або груп, що беруть участь в структурі сітчастого полімеру. Найважливішим напрямом використання епоксидних смол є використання їх в якості зв'язуючих для отримання наповнених полімерів, так званих композиційних полімерних матеріалів [13].

Впливаючи на умови тепловиділення і не змінюючи механізм отвердіння, наповнювач буде впливати на швидкість процесу і ступінь конверсії епоксидних груп, а також на властивості отриманих матеріалів.

РОЗДІЛ 2

В даній роботі досліджувались полімерні композити, які отримували на основі епоксидної смоли УП – 655 з мінеральними наповнювачами (графіт, алюміній оксид, слюда, магнетит (Fe_3O_4)), а також полімерний – поліанілін (ПАН), легований толуенсульфокислотою (ТСК).

2.1. Одержання та характеристика вихідних речовин і об'єктів дослідження

2.1.1. Вихідні речовини для одержання епоксидних композитів

Епоксидний олігомер:

Епоксидна смола марки УП - 655 (ТУ 2225 – 025– 33452160 – 2011) – низьков’язка рідина (від світло-жовтого до коричневого кольору). Вміст епоксидних груп 23,2 %; відносна молекулярна маса 380 – 400; густина-1,246 г/см³. Будова елементарної ланки епоксидної смоли подана на рис. 2.1. [2, 13].

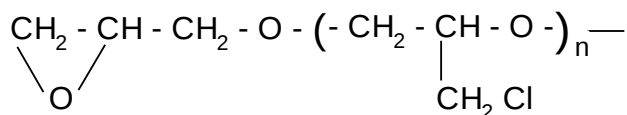


Рисунок 2.1. Будова елементарної ланки епоксидної смоли марки УП– 655

Епоксидна діанова смола марки ЕД - 20 (ТУ - 10587 - 84) загального призначення (рис. 2.2.).

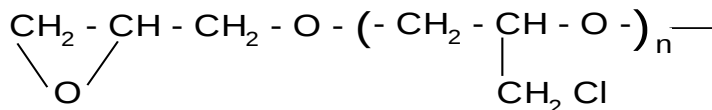


Рисунок 2.2. Будова елементарної ланки епоксидної смоли ЕД – 20

За зовнішнім виглядом – в'язка прозора або злегка жовтувата рідини. Смола негорюча, не вибухонебезпечна, не містить видимих механічних включень. За своїм складом епоксидна смола марки ЕД-20– двокомпонентна, тобто для її отвердіння використовують отверджувачі епоксидних смол.

2.1.2. Отверджувачі епоксидних смол

Перехід з рідкого (або термопластичного) в пружнотвердий термореактивний стан відбувається при введенні хімічно активних сполук, що відомі під назвою „отверджувачі”. Залежно від типу отверджувача, отвердіння може відбуватися за кімнатної температури або нагрівання. Найбільш відомими і поширеними отверджувачами є аміни. Як отверджувач використали амінний отверджувач – **поліетиленполіамін (ПЕПА)** (ТУ 6–02–594 –75), загальної формули: $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_n - \text{NH} - (\text{CH}_2)_n - \text{NH}_2$; що містить як первинні так і вторинні аміни. Вміст титрованого азоту становить 25,0 мас. часток. ПЕПА – темна однорідна рідина з різким запахом аміаку, гігроскопічний, розчинний у воді, частково гідролізує. Тому його зберігають у герметичних посудинах. Густина – 950–1050 кг/м³. ПЕПА– отверджувач холодного отвердіння, нагрівання прискорює даний процес. Стехіометричне співвідношення смола – отверджувач розраховували виходячи з того, що 1 моль ПЕПА еквівалентний 5 епоксидним групам [2].

2.1.3. Наповнювачі композитів на основі епоксидних матриць

В якості **мінеральних наповнювачів** були використані слюда, молота типу СМФ–125 (мусковит), графіт (колоїдний) марки С–1., алюміній оксид – Al_2O_3 марки ”ADS–”3, Fe_3O_4 що відрізняються хімічною природою і розміром частинок [2, 14]. Вміст наповнювачів знаходився в межах 0 – 30 % мас. Загальна характеристика наповнювачів подані в таблиці 2.1. Композити отверджували за температури 373 – 378 К протягом 120 хвилин.

Поряд з дослідженнями впливу мінеральних наповнювачів на процеси формування та фізико-хімічні властивості епоксидних композитів надзвичайне

зацікавлення викликають матеріали в яких активним наповнювачем виступають органічні або полімерні наповнювачі.

Таблиця 2.1

Фізико-хімічні характеристики мінеральних наповнювачів

Наповнювач	Густина, кг/м ³ ·10 ⁻³	Розмір частинок, мкм	Середня пит. поверхня, м ² /г	T _{топл} , °C
Слюда молота типу СМФ–125 (мусковит)	3,4	80 ± 30	0,18	1260 –1300
Графіт (колоїдний) марки С–1	1,65	45 ± 26	0,32	3665
Алюміній оксид Al ₂ O ₃ марки "ADS–3"	3,97	1,5±0,2	0,36	2044
Магнетит	4,9–5,2	1,2– 0,6±0,5	90–180	890

В даній роботі в якості полімерного наповнювача використали поліанілін легований (оброблений) тетрафтоборатною кислотою (ТФБК), який поєднував у собі функції отверджувача і електропровідного наповнювача одночасно [19]. Елементарна ланка ПАН наведена на рис. 2.3

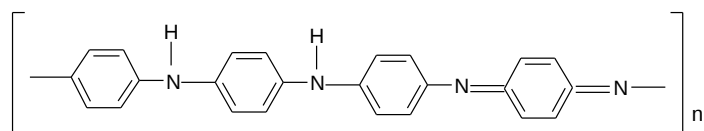


Рисунок 2.3. Елементарна ланка поліаніліну

2.2. Одержання полімерних композитів

Композити на основі епоксидних смол одержували шляхом механічного або ультразвукового диспергування компонентів з наступним пресуванням за підвищених температур [14]. Композити отверджували за інтервалу температур 373–378 К протягом 120 хвилин. Вміст отверджувача обирався на основі попередніх досліджень і становив 12 % мас. Для виготовлення зразків наважку (0,2 г) дрібнодисперсного наповнювача графіт, слюда, алюміній, ферум(II,III)

оксиди за інтенсивного перемішування додавали до 0,8 г епоксидної смоли УП – 655, ЕД-20 і отверджувача (ПЕПА) витримували 5 хвилин під дією ультразвуку. Після цього заливали у циліндричну скляну ємність діаметром 1,2 см. Отвердіння композиції проводили за температури 343 К протягом години. З отриманого композиту формували зразки у вигляді таблеток висотою 3 – 5 мм, які використовували для вимірювання волопоглинання. Характерною ознакою вибраних наповнювачів (слюда, алюміній оксид та магнетит) є наявність на їхній поверхні гідроксильних груп, які є хімічно-активними відносно епоксидного зв'язуючого і можуть існувати на поверхні адсорбенту у вигляді асоційованих і ізолюваних груп OH^- [16]. Їх кількість залежить від умов термічної обробки.

2.2.1. Синтез високодисперсного магнетиту

Високодисперсний магнетит був синтезований реакцією співосадження солей ферум(II), ферум(III) сульфатів у молярному співвідношенні 1:2. Для утворення магнетиту різного ступеня дисперсності осадження проводили розчином калій гідроксиду в присутності розведеної нітратної кислоти. Зміна кількості кислоти в реакційній системі дозволяє отримувати зразки високодисперсного магнетиту різного ступеня дисперсності безпосередньо в процесі синтезу. Суспензії, одержані в присутності нітратної кислоти не осідають і зберігають стійкість протягом трьох і більше місяців. Водну суспензію синтезованого магнетиту стабілізували натрій олеатом. В результаті утворюються хімічно стабільні наночастинки магнетиту з високими магнітними властивостями [17]. Даний метод дозволяє керувати розмірами частинок магнетиту в процесі синтезу, запобігати їх агрегації, отримувати хімічно стабільні наночастинки та одержувати наномагнетит з високими магнітними властивостями [16]. Схематично реакцію утворення магнетиту можна записати у вигляді: $\text{FeSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{KOH} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$

2.2.2. Синтез поліаніліну

Окисна полімеризація аніліну та його похідних здійснювалася за відомими методиками [18]. При неперервному перемішуванні з'єднували 0,2М розчин мономера в 0,5М розчині сульфатної кислоти з еквімолярною кількістю розчину амоній пероксодисульфату $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$, який є окисником за кімнатної температури. Синтез тривав 24 години. Утворювався спряжений полімер у вигляді дрібнокристалічного дисперсного осаду чорного кольору з темно-синім відтінком. Отриманий продукт відфільтровували, багатократно промивали дистильованою водою до повного видалення залишків електроліту, нейтралізовували 5% розчином аміаку і сушили в умовах динамічного вакууму до сталої маси при $T=353\text{K}$ впродовж 8 годин. У результаті отримали нелеговану форму поліаренів – емеральдинову основу.

Легування Здійснювали шляхом витримки певної кількості непровідної (емеральдинової основи) в 1М розчині відповідної кислоти (HF , H_2SO_4 , толуенсульфокислоти (ТСК) упродовж 24 годин, з наступним фільтруванням і висушуванням в умовах динамічного вакууму.

2.3. Водопоглинення наповнених епоксидних композицій

Відносне водопоглинання композиційних покриттів досліджували гравіметрично в умовах витримки зразків у вологій камері з вологістю 95 % в атмосфері насичених парів води над 12 % розчином H_2SO_4 протягом 30 – 40 діб. Вимірювання стаціонарного потенціалу зразків із покриттям (відносно Ag / AgCl) проводили у 3 % розчині NaCl при $20 \pm 2^\circ \text{C}$.

Відносна вологість повітря становила 95 % і не залежала від температури [10, 15]. Масову частку поглинутої води в (%) знаходили згідно формули:

$$\dot{I} = \frac{m_2 - m_1}{m_2} 100\% \quad (2.1)$$

$\dot{I}$ – водопоглинання, %; m_2 – маса вологого зразка; m_1 – маса сухого зразка [1,15].

РОЗДІЛ 3. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАПОВНЕНИХ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ

3.1. Вплив природи наповнювача на водопоглинання наповнених полімерних плівок

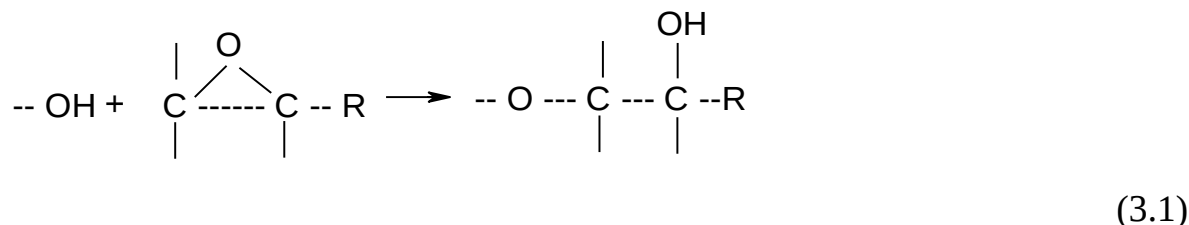
Введення наповнювачів до складу полімерних композитів, в тому числі і епоксидних, не тільки значно поліпшує технологічні властивості полімерів, але і суттєво впливає на активність (водо-, кислото-, стійкість до дії лугів та різноманітних розчинників, а також інші показники композиційних полімерних матеріалів). Стійкість до дії хімічних реагентів буде визначатися складною взаємодією в системі олігомер – отверджувач – наповнювач. Механізм міжфазної взаємодії в системі полімер-наповнювач дуже складний і повністю не з'ясований [20, 21]. В процесі отвердіння утворюються зшиті системи, які є неплавкі і нерозчинні, що також сильно утруднює їх дослідження.

Більшість наповнювачів характеризуються великим вмістом гідроксильних груп у своєму складі, які відіграють велику роль при взаємодії наповнювача з олігомером, особливо з епоксидними смолами.

Молекулярна взаємодія між полімером і наповнювачем може протікати згідно різних механізмів. Так, між активними функціональними групами епоксидної смоли і наповнювачем відбувається хімічна взаємодія з утворенням міцних хімічних зв'язків. Крім того спостерігається існування всіх типів фізичних зв'язків від Ван-дер-ваальсових до водневих, які обумовлюють явище змочування, адгезії і утворення міжфазних шарів. Велике значення при цьому має стан поверхні наповнювача, яка покрита адсорбованими молекулами води і інших сполук, що сповільнює процес змочування і взаємодію полімеру і наповнювача. Незважаючи на важливість процесів міжфазної і молекулярної взаємодії в наповнених полімерах в літературі не має чіткого пояснення даних

процесів. Хімічна взаємодія епоксидних смол з поверхнею наповнювача може відбуватися за кількома механізмами:

1. Реакція поверхневих OH^- груп з епоксидними групами (схема 3.1).



2. Реакція поверхневих OH^- груп з отверджувачем (ангідридним).

3. Реакція поверхневих OH^- груп з гідроксильними (OH^-) або естерними групами ($-\text{COOH}$) полімеру

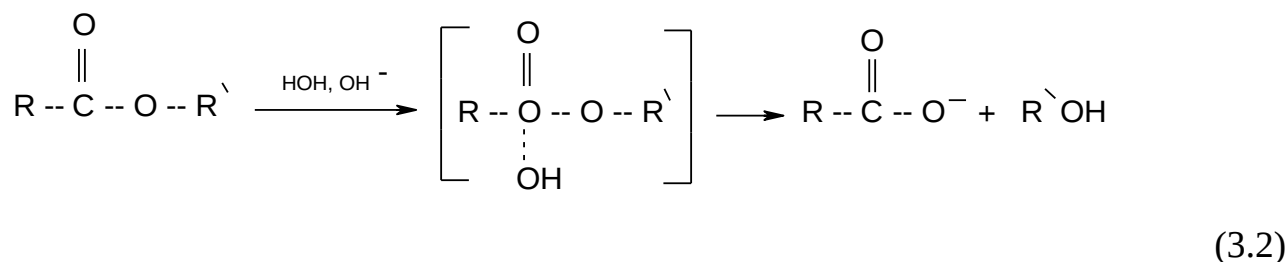
4. Взаємодія різних поверхневих центрів з полімером.

В результаті реакції між епоксидною смолою і полімером виникають міцні хімічні зв'язки типу $\text{C}-\text{O}$, які в певній мірі обумовлюють високу адгезію епоксидних полімерів. Але такі зв'язки легко гідролізують, тому це і є причиною незначної водостійкості наповнених епоксидних композитів. При хімічній модифікації поверхні наповнювача епоксидна матриця може взаємодіяти з привитими на поверхні молекулами з утворенням зв'язків типу $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ або $\text{C}-\text{C}$, які погано поглинають воду, що значно підвищує водостійкість композитів. При взаємодії епоксидних смол з іншими активними поверхневими центрами, які не містять OH^- груп можуть перебігати інші реакції, але вони практично ще мало вивчені [2].

Меншою водостійкістю і кислотостійкістю характеризуються полімери амінного отвердіння, що ймовірно пов'язане з великим вмістом груп OH^- . Але в той же час, ці полімери характеризуються високою стійкістю до дії лугів. Введення замісника в карбоновий ланцюг аліфатичного циклу приведе до зменшення щільності упаковки молекулярного ланцюга і зміні хімічної стійкості.

Особливо це помітно при витримці зразків в лужному середовищі. Зменшення маси після витримки у лузі ймовірно пов'язане з частковою

деструкцією (руйнуванням) полімеру, в результаті лужного гідролізу естерних зв'язків (схема 3.2) [16].



Порівняння стійкості епоксидних полімерів до тривалого впливу органічних розчинників показує, що найбільший вплив на процеси хімічної стійкості здійснює природа розчинника. Так, можна передбачити, що сорбція ацетону відбувається набагато активніше в порівнянні з толуеном.

Тому для визначення впливу наповнювачів на фізико-хімічні характеристики отриманих матеріалів були досліджені процеси водопоглинання та стійкість композитів до дії мінеральних та органічних кислот [16, 20].

3.2. Особливості водопоглинання наповнених епоксидних композицій

В даній роботі вивчено умови формування і властивості композиційних полімерних плівок (водопоглинення) на основі полімерної матриці епоксидної смоли УП-655 (вміст епоксидних груп 23,2 %). Як амінний отверджувач використовували поліетиленполіамін (ПЕПА), що містив 12 % мас. по відношенню до епоксидної смоли. В якості наповнювачів були: графіт, слюда, Al_2O_3 , Fe_3O_4) (0 – 30 % мас.) відповідно.

Основним методом синтезу композитів на основі епоксидних смол є механічне або ультразвукове диспергування компонентів з наступним пресуванням їх за підвищених температур [7]. Утворений полімерний композит синтезували згідно відомих методик [12, 14]. Утворений композит наносили методом поливу на металеву пластинку і використовували для вимірювання волопоглинання (рис.3.1).

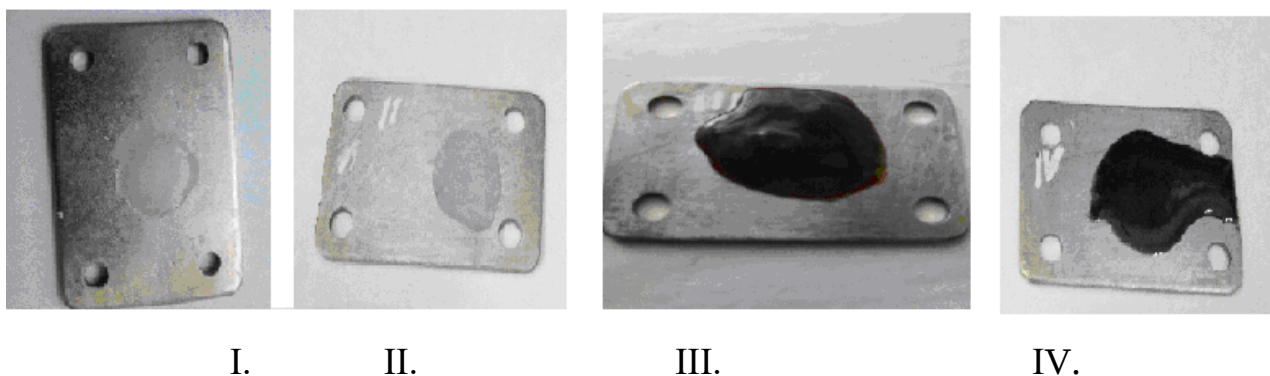


Рисунок 3.1. Зразки композитів, що містять наповнювачі: I – слюда; II – Al_2O_3 ; III – Fe_3O_4 ; IV – графіт на початку досліджень за 15 % наповнення [21].

Водогопоглинання наповнених епоксидних композицій досліджували в умовах витримки останніх в атмосфері з підвищеною вологістю. Зразки плівкових композитів, які були нанесені на металеву основу витримувались протягом 30 –40 діб в атмосфері насичених парів води над 12 % розчином H_2SO_4 . Була визначена масова частка поглинутої води за формулою 2.1 і побудовані кінетичні криві водопоглинення, які наведені на рисунку 3.2–3.3.

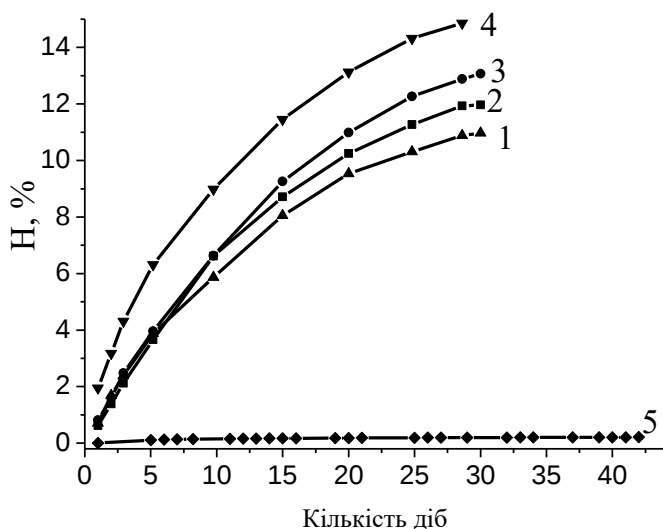


Рисунок 3. 2. Кінетичні криві водопоглинання плівок, що містять: 1– слюду, 2 – графіт, 3 – Al_2O_3 , 4 – ненаповнену композицію, 5 – Fe_3O_4 за 15 % наповнення

На основі даних рис. 3.2 можна зробити висновок, що введення наповнювача здійснює помітний вплив на швидкість водопоглинання і на кількість поглинутої води. Протягом досліджуваного періоду (біля 30 діб) відбувається поступове підвищення вмісту води з поступовим виходом кривої $H = f(\%)$ в область насичення.

В загальному підвищення вмісту наповнювача приводить до зниження кількості поглинутої води і до сповільнення цього процесу. При цьому найбільший вплив спричиняє слюда, можливо внаслідок високої концентрації гідроксильних груп на її поверхні.

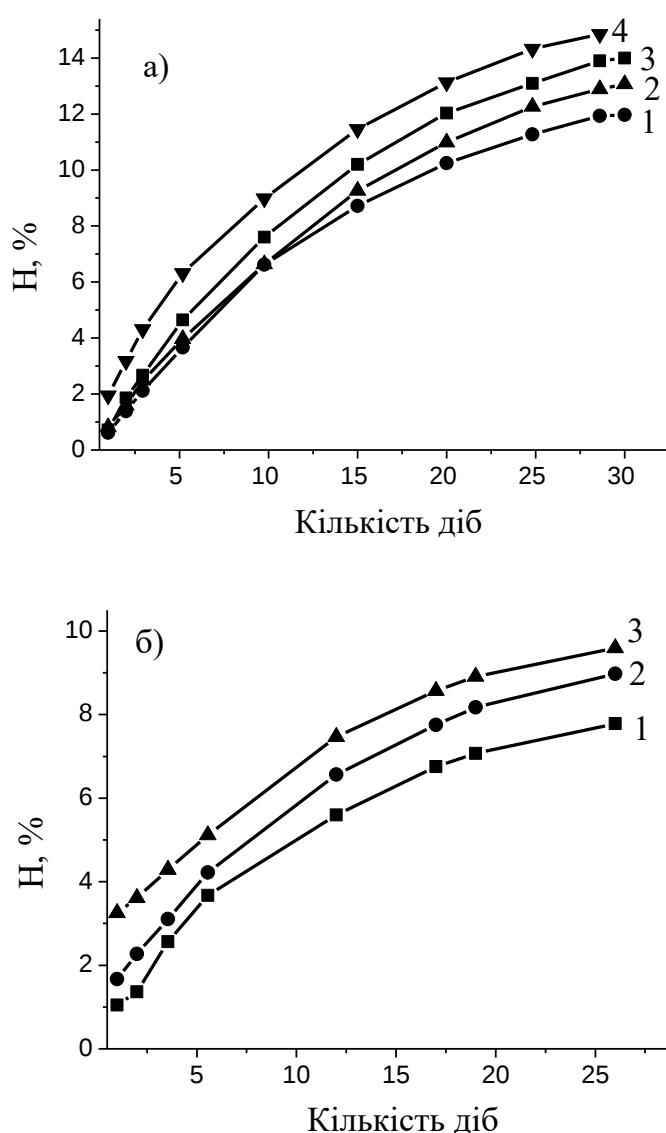


Рисунок 3.3. Кінетичні криві водопоглинання плівок, що містять: 1– слюду, 2– графіт, 3 – алюміній оксид, 4 – ненаповнену композицію за: а) 5 %, б) 30 % наповненні.

Отримані дані підтверджують висновок про те, що водопоглинання носить об'ємний характер і пов'язане з дифузією води з поверхні досліджуваного зразка в об'єм. В загальному підвищення вмісту наповнювача приводить до зниження кількості поглинутої вологи і до сповільнення цього процесу. В таблиці 3.1. наведені максимальні величини водопоглинання, які були отримані при витримці досліджених зразків в атмосфері насиченої пари води протягом 1 місяця.

Результати досліджень вказують на помітне зниження водопоглинання зразків при підвищенні вмісту наповнювача, що узгоджується з результатами інших авторів [20, 23]. При недостатньому отвердінні процеси зшивки, що протікають в полімері збільшують сорбцію води за рахунок OH^- груп, які є активними центрами адсорбції. Встановлено, що крім гідроксильних груп, значну роль в зв'язуванні води можуть відігравати і продукти побічних реакцій складу епоксид-епоксид, епоксид-спирт, особливо для систем з відносно низькою концентрацією отверджувача. На думку [22] аміни також можуть здійснювати вплив на гідрофільність епоксидних сполук..

Таблиця 3.1

Водопоглинання (максимальне) отверджених зразків за відносної вологості повітря 95 %

Вміст наповнювача (% мас.)	Водопоглинання (H), % мас.		
	Слюда	Графіт	Алюміній оксид
0		13,6	
5	12,7	12,6	13,0
10	12,2	11,5	13,3
15	11,5	11,4	11,9
20	10,4	11,1	11,4
25	8,7	10,5	9,5
30	8,5	9,6	9,9

Водопоглинання в епоксидних смолах зростає із зменшенням густини зшивання і пропорційно концентрації непрореагованих вторинних аміногруп. Як показали наші дослідження, введення наповнювача в загальному знижує швидкість проникнення води. При цьому найбільший вплив спричиняє слюда, можливо внаслідок високої концентрації гідроксильних груп на поверхні наповнювача. Молекули води, дифундуючи в полімер, захоплюються гідрофільними групами на поверхні частинок, що сповільнює дифузію молекул води в полімерну матрицю.

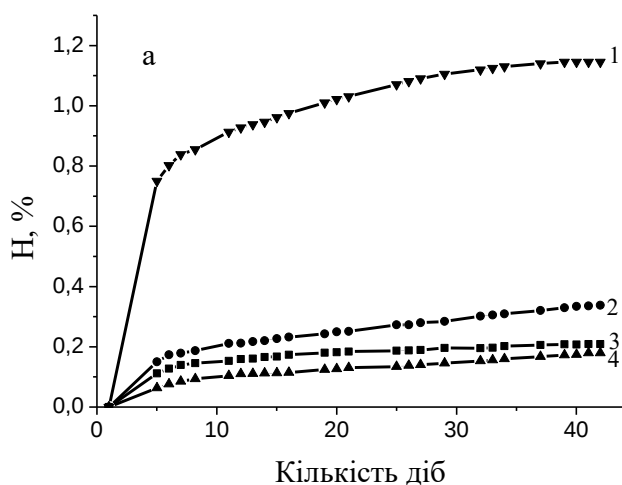
Процеси водопоглинання (сорбції води) та кислот епоксидними композиціями впливають на експлуатаційні властивості, довговічність покриттів, адгезивів, виробів, що їх містять. Крім ефекту пластифікації сорбція води приводить до зниження фізико-механічних властивостей, збільшення деформації і виникнення мікродфектів. Встановлено, що процес об'ємного водонасичення епоксидних плівок носить стадійний характер і визначається часткою вільного об'єму і його розподілом за шириною зразка. Змінюючи умови отвердіння можна отримати епоксидні композиції з оптимальним режимом вільного об'єму, що забезпечує високу водостійкість [16]. Водночас збільшення вмісту наповнювача понад 20–25 % спричиняє деяку "розпушуючу" дію, і сорбція води зростає.

3.2. Дослідження корозійної тривкості термореактивної суміші ЕД-20 – Fe_3O_4 – ПАН-ТСК

Важливою умовою застосування захисних покриттів на об'єктах військової техніки є їхня механічна міцність та здатність протистояти впливові умов зовнішнього середовища, зокрема, вологості та дії агресивних середовищ. Для оцінки впливу цих параметрів нами проведено визначення мікротвердості покриттів, що може бути однією з характеристик їх механічної міцності, та дії зовнішніх умов на стан поверхні захисних покриттів [1 24].

Термореактивну полімерну композицію готували змішуванням 2 г епоксидної смоли ЕД-20 з 0,05–0,015 г порошку магнетиту, додавали порошок поліаніліну, легований толуолсульфоною кислотою (ТСК), у кількості 0,05–0,15 г, обережно перемішували і обробляли ультразвуком протягом 10 хвилин при кімнатній температурі $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Для отвердіння отриманої композиції в підготовлену суміш додавали 0,24 г амінного затверджувача ПЕПА і ретельно перемішували. З отриманої композиції на поверхні заліза марки «Армко» механічно формували покриття товщиною 0,01–0,2 мм., які витримували на повітрі протягом 2-х годин для монолітизації, після чого прогрівали в термостаті при температурі 70°C упродовж години для остаточного отвердіння. [20, 25]. Оцінку захисних властивостей покриттів здійснювали кількома способами [1].

При дослідженні водостійкості композиційних покриттів установлено, що природа та вміст наповнювачів будуть визначати вологостійкість утвореної реакційної суміші. Типові криві водостійкості подані на рис. 3.4.а. Так, для ненаповненої композиції кількість адсорбованої води становила 1,12 мас.% за 30 діб витримки у вологій камері, тоді як при місті 0,1 г ПАН або магнетиту падає до 0,17 і 0,19 мас.% відповідно (рис. 3.4 а). При сумарному вмісті наповнювачів 0,1 г (0,05 г ПАН+0,05 г магнетиту) володоглинання у 5-6 разів зменшується порівняно з епоксидною матрицею [1, 24].



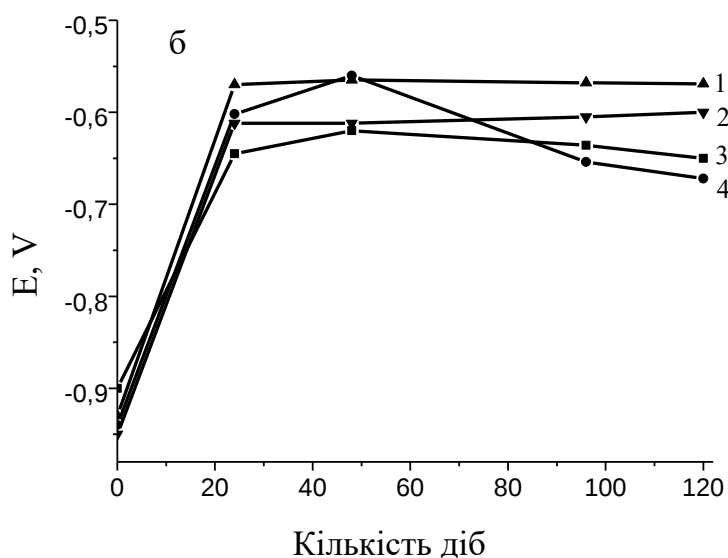


Рисунок 3.4 (а) Водопоглинання при 95 % вологості в залежності від часу для композиційних покриттів на основі епоксидної смоли ЕД-20, отвердника ПЕПА за вмісту наповнювачів: 1 – без наповнювача; 2 – 5 % магнетиту + 5 % ПАН-ТСК; 3 – 10 % магнетиту; 4 – 10 % ПАН-ТСК; та (б) зміна стаціонарного потенціалу з часом у 3 % розчині NaCl для композиційних покриттів на сталі за вмісту наповнювачів: 1 – магнетит 10 %; 2 – 5 % магнетит + 5 % ПАН-ТСК; 3 – 10 % ПАН-ТСК; 4 – без наповнювача

Дослідження стану поверхні покриття у процесі корозії у 3 % водному розчині натрій хлориду при температурі $18 \pm 2^\circ\text{C}$ було проведене за допомогою вимірювання електрохімічного потенціалу досліджуваного зразка, нанесеного на поверхню сталі демонструє значний зсув анода (на 0,3–0,4 В), тоді як поверхневий стан покриттів залишився незмінним більше 30 днів. (рис. 3.5) Отримані результати підтвердили достатню корозійну стійкість покриттів порівняно з відомими аналогами [26].



а



б

Рис. 3.5 Мікрофотографії поверхні композитційних покриттів на основі епоксидної смоли ЕД-20, отвердженої ПЕПА, за вмісту наповнювачів: 5% магнетит + 5% ПАН: а – вихідний зразок; б – після 30 діб витримки у 3 % розчині NaCl

Отже, на основі вивчення фізико-хімічних властивостей наповнювачів та композитів встановлено, що найкращі властивості, зокрема висока корозійна стійкість досягається комбінованим застосуванням магнітної та провідної компоненти завдяки синергетичному ефекту, що спостерігається в композиції у досить вузькому концентраційному інтервалі наповнювачів близько 10 %, що відповідає оптимальному складу. Даному оптимальному складу відповідають найкращі фізико-хімічні властивості, а саме корозостійкість.

Отримані результати підтвердили достатню корозійну стійкість покриттів і будуть використані для розробки композитів із захисними властивостями, тобто спеціального призначення.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено вплив мінеральних наповнювачів, а також термореактивної суміші ЕД-20 – Fe_3O_4 – ПАН-ТСК на процеси водопоглинання, хімічну стійкість плівкових зразків епоксидних композитів, що містили як полімерну матрицю епоксидну смолу УП-655, ЕД -20 та як наповнювачі дисперсний графіт, слюду, алюміній оксид за їх вмісту 0–30 %.
2. Встановлено, що введення наповнювачів суттєво впливає на весь комплекс експлуатаційних характеристик плівок. При цьому найбільший вплив спричиняє слюда, можливо внаслідок високої концентрації гідроксильних груп на її поверхні. Значення відносного водопоглинання всіх композитних плівок (особливо наповнених Fe_3O_4), які перебували протягом 30 днів у вологій камері за вологості 95 % виявилось вдвічі меншим порівняно з ненаповненою епоксидною композицією.
3. Отримані гібридні композити полімер-магнетит з антикорозійними властивостями на основі термореактивної епоксидної смоли, наповненої магнетитом Fe_3O_4 та провідним полімером поліаніліном (ПАН), легованим толуенсульфою (ТСК).
4. Встановлено оптимальний склад наповнювачів 0,1 г (0,05 г ПАН+0,05 г магнетиту), що забезпечує високі антикорозійні властивості покриття на поверхні сталі.
5. Електрохімічний потенціал поверхні сталі з покриттям на основі розробленої термореактивної композиції показав значний анодний зсув (на 0,3-0,4 В) в 3 % розчині NaCl, при цьому поверхневий стан покриттів залишався незмінним більше 30 днів.

СПИСОК ВКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ЛІТЕРАТУРИ

1. Aksimentyeva O. Polymer-magnetite thermosetting composites with protective and antiradar functions / O. Aksimentyeva, G. Martynyuk, Yu. Horbenko, S. Malynych, R. Filipsonov // Фізико-хімічна механіка матеріалів.–2020.– Спец. Вип. №13. – С.137–141.
2. Мартинюк Г.В. Наповнені епоксидні компаунди: Фізико-хімічні властивості: Монографія./ Г.В Мартинюк // – Р.: Зень. – 2016. – 111с.
3. Gibson G. Plastics Materials. Section 27. Epoxy Resins. / G Gibson // Elsevier Ltd. – 2017. – P 773 – 797.
4. Липатова Т.Э. Минеральные наполнители и их роль а процессах формирования полимеров / Т.Э. Липатова, Л.С Шейнина // Катализ и механизм реакций образования полимеров.– Киев: Наук. Думка, – 1980.– С.128– 146.
5. Биков Є.А. Сучасні наповнювачі - важливий фактор підвищення конкурентоспроможності композитів / Є.А. Биков, В.В. Дегтярьов // Пластичні маси. – 2006 – № 1 – С.32
6. Електроактивні полімерні матеріали / Є.П. Мамуня [та ін.]. Альфа Реклама: –2013.– 402 с.
7. Патент на винахід № и 200613971 України. Спосіб отримання струмопровідної епоксидної композиції / О.І. Аксіментьєва, В.П. Закордонський, Г.В. Мартинюк, А.І. Крупак (Україна); заяв 28.12.06; опубл.25.06.20007, Бюл. № 9.
8. Baroncini E.A. Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents / E. A. Baroncini, Santosh Kumar Yadav, Giuseppe R Palmese, Joseph F Stanzione. // Wiley Periodicals, Inc. J. Appl. Polym. Sci, –2016, –Vol. 133, –P. 44103.<https://doi.org/10.1002/app.44103>.
9. Курта С.А. Наповнювачі – синтез, властивості та використання : навчальний посібник / С. А. Курта. – Івано-Франківськ : Вид-во Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, –2012. – 296с.

10. Федоров В.В. Дослідження впливу природи наповнювачів на реологічні властивості епоксидних композицій / В.В. Федоров, Л.М. Білий// Наукові нотатки. Луцьк: ЛДТУ. – 2006.–Випуск 17.– С.406– 411.
11. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. Х.Ли, К. Невилл //–М.: Энергия. –1973.– 415с.
12. Сапронов О.О. Вплив вмісту і природи дрібнодисперсного наповнювача на механічні властивості і структуру полімерних захисних покриттів / О.О. Сапронов, В.Д. Нігалатій, К.М. Клевцов, І.В.Смирнов // Науковий вісник Херсонської державної морської академії.– 2013. – № 2 (9)– С. 229– 237
13. Букетов А.В. Епоксидні нанокompозити. // А. В. Букетов, О. О. Сапронов, В. Л. Алексенко.Херсон : ХДМА, – 2015. – 184 с.
14. Мартинюк Г.В. Вплив наповнювачів на процес полімеризаційного отримання епоксидних композитів / Г.В Мартинюк // Первый независимый научный вестник. Перспективы и направления развития современной науки. 2015.– №1.– Ч2. – С.36 – 39.
15. Штемпель В.І. Структура та властивості полімерних композитів на основі епоксидного полімера, поліаніліну та оксиду металу Al(III) або Fe(III) / В. І. Штомпель, В. О. Віленський, В. Л. Демченко [та ін.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2012. –Т. 10, –№ 3–С. 543–551.
16. Мартинюк Г. Вплив природи наповнювача на хімічну стійкість і мікротвердість плівок наповнених епоксидних композитів / Г. Мартинюк, В. Закодонський, Н. Скорейко, О Аксіментьєва. //Фізика і хімія твердого тіла” Прикарпатський національний університет Василя Стефаника. –2015. –Т.16. №3. – С.528–533.
17. Опайнич І.Є., Малєєв І.Й. Спосіб синтезу високодисперсного магнетиту. Патент України № 62416А . Опубл. 15.12.03. Бюл. № 12. – 6 с.
18. Способ получения полианилина А.С.1772110. СССР, МПК C08G73/00 /Аксиментьева Е.И., Закордонский В.П., Ковальчук Е.П. и др. // Заяв. 0.1.07.90.– Опубл.30.10.92. Б.И.N40.–3 с.
19. Патент на винахід № u 200613971 України. Спосіб отримання струмопровідної епоксидної композиції / О.І. Аксіментьєва, В.П.

Закордонський, Г.В. Мартинюк, А.І. Крупак (Україна); заяв 28.12.06; опубл.25.06.20007, Бюл. № 9.

20. Budnicki A. The influence of water on some properties of epoxy composites / A. Budnicki // Crosslinked Epoxides. Prag. Meet. Macromol. 9 th Discuss. Conf. – Prag. –1986.– P.20.

21. Гнесь О.В. Водопоглинання полімерних плівок на основі епоксидних композитів. / О.В. Гнесь, Г.В Мартинюк, М.В. Яцков.// Студентський вісник НУВГП. – 2020.– Вип.1(13) –С. 112–114.

22. Липская В.А. Взаимодействие эпоксиполимеров с водой / В.А. Липская, А.М. Устинова, О.В. Гончарова // Пластические массы, –1987, № 8. – С. 9– 10

23. Иллингер, Дж. Взаимодействие воды с эпоксигруппами в трех типах эпоксидных смол и композитах на их основе. Вода в полимерах: пер.с англ. под ред. Роуланда С./ Дж. Иллингер, Н. Шнейдер. – М: Мир, – 1984. – С. 528– 540.

24. Aksimentyeva O., Martynyuk G., Horbenko Yu., Malynych S, Filipsonov R. Polymer-magnetite thermosetting composites with protective and antiradar functions XV International Conference “Problems of Corrosion and Corrosion Protection of Materials“ (Corrosion–2020). October 15–16, –2020, Lviv, Ukraine: P.53

25. Гнесь О.В. Водопоглинення полімерних плівок сформованих на основі епоксидно-амінних композитів / О.В. Гнесь, Яцков М.В., Мартинюк Г.В., Гакало О.І. // VIII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології Хіміко-технологічний факультет КПІ ім. Ігоря Сікорського 22-23 квітня 2020 року.: Збірник наукових праць . С.134.

26. Guo Zh. Epoxy/magnetite/carbon nanofibers nanohybrid coatings for anticorrosion / Zh. Guo, H. Wei, H. Gu, J. Guo, Y. Wang, S. Wei // ECS Meeting Abstracts. – 2014. – Vol. MA2014-02. – P 342–346.