

ОТРИМАННЯ ГІБРИДНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ШЛЯХОМ ПОСЛІДОВНОГО ВІДТВЕРДЖЕННЯ ДВОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ

Kioce O.O., Savin S.M.

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова, Одеса, Україна,
mazur.olesya@gmail.com

При виготовленні полімерних блоків великого розміру суттєвою технологічною проблемою є декантація полімеру, що призводить до високої внутрішньої напруги, утворення раковин і тріщин. Крім того, для формування великого блоку технічно складно забезпечити ізотермічні умови протікання хімічної реакції, що викликає ризик перегріву та закипання системи [1]. Внаслідок цих факторів, максимальний об'єм виробу, що отриманий шляхом одночасного відтвердження, вкрай невеликий, не більше 5-50 см³. Це пояснюється одночасним впливом деяких фізико-хімічних факторів: достатньо великий тепловий ефект реакцій, що відбуваються при відтвердженні зв'язуючого, низька теплопровідність складових систем, гель-ефект у випадку радикальної полімеризації або кополімеризації, та ін. На теперішній час, немає універсального способу ефективного вирішення проблеми відводу тепла від системи, що відтверджується, окрім полімеризації під дією УФ-випромінювання, але це дуже специфічний випадок [1]. Найбільш простим способом захисту від перенапруги та перегріву є введення в систему наповнювача. Додаток високодисперсного порошку крейди, гіпсу або каоліну не тільки захищає систему від перегріву, але і значно знижує собівартість кінцевого продукту. Проте, такі наповнювачі погіршують якість композиту і, за рахунок своїх абразивних властивостей, псують інструменти при подальшій обробці, якщо свердлити, різати або точити. Полімерні наповнювачі більш ефективні, хоча і коштують дорожче, бо на відміну від низькомолекулярних сполук, мають високий коефіцієнт температурного розширення і дають значно менші напруження у композиті. У випадку, коли кількість тепла, що виділяється за одиницю часу, дуже велика, застосовують металеві наповнювачі (порошок карбонільного заліза або нікелю, дрібно порублений мідний дріт), але такий спосіб є найдорожчим. Високодисперсні порошки металів є піроформними матеріалами і міцнісні властивості композитів також суттєво знижуються. При значному об'ємному вмісті (20-50%), додаток високодисперсного наповнювача призводить до помітного зниження будь-яких міцнісних характеристик композиту. Якщо наповнювач не є дисперсним порошком, то, можливо, збереження високих експлуатаційних характеристик при значному вмісті, але формування таких композитів потребує особливих технологічних умов: спеціальних форм, пресування, прокатки та ін. Другий спосіб збільшити розмір блоку – спільне затвердіння двох типів зв'язуючих, що проходить за різними механізмами, з різною швидкістю або за різними температурними режимами. Такий спосіб дозволяє значно збільшити об'єм блоку, але фізико-механічні характеристики отриманого матеріалу, як правило, є низькими або незадовільними.

У цій роботі нами досліджено альтернативний підхід до отримання гібридних композитів - коли один компонент вводиться в затвердженому стані і його поверхня підготовлена до формування додаткових хімічних зв'язків з полімерною матрицею. В якості основного зв'язуючого використовували розчин 50% модифікованого поліглікольмалеїнатфталату в метилметакрилаті, а активного наповнювача - епоксидний полімер, який був роздроблений до розміру частинок 1-2 мм³. Епоксидну складову отримували відтвердженням епоксидіанової смоли ЕД-20 поліетиленполіаміном при співвідношенні затверджувача 20%. Реакцію проводили при температурі 20 °С без подальшого прогріву перед подрібненням. Таким чином, реакція проходила до глибини 70-80% і повністю відбувалась при прогріві вже сформованого гібридного композиту при 120 °С. Модифікований поліглікольмалеїнатфталат отримували поліконденсацією фталевого і малеїнового ангідридів з етиленгліколем на масляній бані при температурі 175 °С із застосуванням насадки Діна-Старка для відбору води і повернення у реакційну суміш

етиленгліколю, і додаванням 0,1 моль/л модифікатора в реакційну суміш до досягнення постійного значення кислотного числа.

Були отримані зразки композитів з різним вмістом наповнювача та визначені їх фізико-механічні характеристики за стандартними методиками [2]. При вмісті наповнювача 50% об'ємних, характеристики міцніснозначно знижуються по відношенню до монокомпонентних полімерних систем. Характер руйнування зразків шляхом удару, вигину або тиску такий, що відбувається часткове відшаровування кополімерної складової від наповнювача, але частинки наповнювача також руйнуються. Таким чином, можна підвищити міцність гібридного композиту шляхом спеціальної обробки поверхні наповнювача. Для цього наповнювач витримували протягом двох діб у концентрованому розчині ініціатора (4% пероксиду бензоїлу) в метилметакрилаті. Порівнюючи збільшення маси наповнювача після фільтрування при незначній (5 хвилин) та тривалій (2 доби) витримці, можна зробити висновок, що глибина проникнення метилметакрилату в епоксидстановила 2-3 мкм. Високий вміст ініціатора частково компенсує шкідливу дію міжфазного шару, що неминуче формується як окрема фаза згідно з теорією Ю.С. Ліпатова [3]. Гібридні композити, отримані при використанні обробленого епоксидного наповнювача, за своєю міцністю не поступалися монокомпонентним полімерам.

Були зроблені розрахунки методом кінцевих елементів з використанням спеціальної комп'ютерної програми [4] для неізотермічної системи, приймаючи значення коефіцієнту теплопровідності $\lambda = 0,315 \text{ Вт} \cdot \text{м} / ^\circ\text{C}$, коефіцієнту конвекції $\alpha = 10 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, загальне тепловиділення було прийнято за $19,5 \text{ кДж} / \text{кг}$, а температурний коефіцієнт реакції відтвердження для кожної системи визначали експериментально за методикою [5]. Слід відмітити, що зниження температурного коефіцієнту має набагато більше значення ніж зниження початкової швидкості кополімеризації. Саме цьому, в якості модифікатора поліглікольмалеїнатфталату було обрано гідрозингідрат, бо такий олігомер здатний до реакції з залишками епоксидних груп у наповнювачі. Розрахунки показують, що якщо проводити кополімеризацію без наповнювача, то для отримання полімерного блоку, висота якого дорівнює радіусу, максимально допустимий об'єм у випадку використання модифікованого гідрозингідратом поліглікольмалеїнатфталату, дорівнює $1,5 \cdot 10^6 \text{ л}$, а при використанні епоксидної крихти з модифікованою поверхністю, може бути збільшений до $12 \cdot 10^6 \text{ л}$. Задаючи об'єм системи, розрахунки проводили таким чином, щоб максимальна температура в процесі наближалася до $90 \text{ }^\circ\text{C}$ (температура кипіння метилметакрилату). Тому, для виготовлення зразків, обрали систему з найменшим значенням температурного коефіцієнту, не дивлячись на те, що початкова швидкість кополімеризації була вища, ніж у систем, модифікованих іншими нітрогенвмісними речовинами. При розрахунку наповнених систем приймали теплофізичні властивості (теплоємність, теплопровідність, густина) такими ж як у кополімера модифікованого поліглікольмалеїнатфталату з метилметакрилатом. Показано, що запропонований спосіб дозволяє на порядок підвищити безпечний обсяг полімерного блоку без втрати міцності кінцевого продукту.

1. Гетьманчук Ю. П. Полімернахімія / Ю. П. Гетьманчук. – К. : Київський ун-т, 2008. – 456 с.
2. Цурпал И.А., Барабан Н.П., Швайко В.М. Сопротивление материалов. Лабораторные работы. – К.: Вища школа, 1988. – 247 с.
3. Ліпатов Ю.С. Міжфазні явища в полімерах. – К.: Наукова думка, 1980. – 260 с.
4. Савін С. М. Моделирование розподілу температури в процесах полімеризації методом кінцевих елементів: монографія / С. М. Савін. – Одеса: ОЛДИ+, 2022. – 200 с.
5. Савин С.Н. Кинетика полимеризации олигомерных систем с повышенной вязкостью. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. –18, №1. – С.71-81.