

О.Ю. Полоз ^а, Ю.Р. Ебич ^б

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ ВИСОКОНАПОВНЕНИХ ЕПОКСИДНИХ КОМПЗИЦІЙ ХОЛОДНОГО ТВЕРДНЕННЯ З КАРБІДОМ СИЛІЦІЮ ПРИ ФОРМУВАННІ ЇХ ДИСПЕРСНОЇ СТРУКТУРИ

^а ТОВ «Нові технології», м. Дніпро

^б ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро

Здійснено оцінювання взаємодії високотвердих за шкалою Мооса наповнювачів (карбід кремнію, нітриди силіцію та бору, алюмосилікат) з основними складовими зносостійких епоксидних композицій холодного тверднення – епоксидною діановою смолою ЕД-20, епоксидовмісним розбавлювачем ДЕГ-1, твердником поліетиленполіаміном. Показано, що карбід силіцію має слабку адсорбційну активність при утворенні гелю з епоксидною матрицею, що зменшується зі збільшенням розміру частинок наповнювача. Основні складові епоксидних композицій холодного тверднення мають різну адсорбційну здатність при зв'язуванні карбиду кремнію, найбільшою володіє поліетиленполіамін, що впливає на перебіг екзотермічної реакції тверднення. Застосування карбиду силіцію полідисперсного складу дозволяє керувати процесом зв'язування наповнювача з епоксидною матрицею та дисперсною структурою високонаповнених композицій. Епоксидовмісний розбавлювач ДЕГ-1 в високонаповнених карбідом силіцію епоксидних композиціях на основі смоли ЕД-20 сприяє зменшенню утворення гелю в системі «епоксидна матриця – наповнювач» з одночасним зменшенням вмісту наповнювача в гелі, що забезпечує поліпшення розтікання композицій. З використанням в поєднанні з епоксидною смолою ЕД-20 активного епоксидовмісного розбавлювача ДЕГ-1 при зв'язуванні наповнювача в гель бере участь головним чином епоксидна смола ЕД-20, так як спостерігаються практично однакові залежності зв'язування наповнювача епоксидною смолою ЕД-20 і її комбінацією з ДЕГ-1. Епоксидна матриця активно зв'язує наповнювач з утворенням гелю до формування коагуляційної структури наповнювача (при ~60 мас.ч. наповнювача).

Ключові слова: епоксидна смола, епоксидовмісний розбавлювач, поліетиленполіамін, карбід кремнію, гелеутворення.

Вступ

Зв'язування взаємодії епоксидної матриці (смоли) з наповнювачем має істотне значення для спрямованого регулювання властивостей епоксидних композиційних матеріалів. При цьому необхідно враховувати фактори, що впливають на властивості композиційних матеріалів: хімічну природу полімеру (олігомеру) і наповнювача, адгезію епоксидного олігомеру і полімеру до поверхні наповнювача, умови тверднення композицій тощо [1], оскільки утворення як фізичних, так і хімічних зв'язків між поверхнею наповнювача і матриці визначає характер деформації, руйнування та інші властивості наповненого композиційного матеріалу [2].

Фізична та хімічна взаємодія епоксидної матриці з поверхнею частинок наповнювача в суміші «епоксидна матриця–наповнювач» при-

водить до утворення гелю. Зв'язування наповнювача однією і тією ж епоксидною матрицею залежить від хімічної природи наповнювача, його питомої поверхні. За кількістю зв'язаної епоксидної матриці якісно можна судити про взаємодію між нею і наповнювачем.

Найбільш докладно утворення гелю в системі «полімер–наповнювач» і його вплив на формування властивостей наповнених систем вивчено для еластомерів [1]. Для епоксидних смол, наповнених карбідом кремнію при створенні зносостійких композиційних матеріалів [3–4], такі дослідження практично відсутні. В зв'язку з цим має науковий і практичний інтерес встановлення взаємодії епоксидної матриці з карбідом кремнію різного ступеня дисперсності (а відповідно і різної питомої поверхні) для спрямованого регулювання дисперсної структури і

властивостей композиційних матеріалів.

Експериментальна частина

Для досліджень використовували діанову епоксидну смолу ЕД-20 (ММ=390, вміст епоксидних груп 21,2 мас.%), що широко застосовується в промисловому виробництві, активний епоксидовмісний розбавлювач – дигліциділовий етердіетиленгліколю ДЕГ-1 (10 мас.ч. на 100 мас.ч. ЕД-20), поліетиленполіамін (ПЕПА, 10 мас.ч. на 100 мас.ч. ЕД-20) як твердник і карбід кремнію в кількості від 2 до 600 мас.ч. на 100 мас.ч. ЕД-20 з розмірами частинок 5–7 мкм, 125–200 мкм, 400–500 мкм, 1600–1800 мкм, 2000–2200 мкм і відповідно питомою поверхнею (м²/г) [5]: 0,357; 0,013; 0,005; 0,001; 0,001.

Введення наповнювачів в епоксидну матрицю з розбавлювачем здійснювали при 20⁰С протягом 5–7 хв, композицію залишали при цій же температурі на 24 год для кращого розподілу наповнювача і перебігу можливої взаємодії епоксидної матриці з наповнювачем.

Визначення гелю в системі «епоксидна матриця – наповнювач» здійснювали за аналогічною методикою, що використовується для одержання систем еластомер – наповнювач із застосуванням етилацетату як розчинника для епоксидної матриці. 2 г композиції додавали у зважений на аналітичних вагах двошаровий мішечок з міткалю, кожен мішечок укладали в окрему широкогорлу колбу з притертою пробкою, заливали 75 метилацетату і екстрагували 24 год при 20⁰С. По закінченню екстрагування етилацетат зливали, і кожен мішечок промивали в чистому етилацетаті. Потім мішечки сушили під витяжкою і остаточно в термостаті при 60⁰С до постійної маси. Просушені мішечки зважували на аналітичних вагах і визначали відсотковий вміст гелю Г за формулою:

$$Г = \frac{G_1 - G}{H} \times 100\%, \quad (1)$$

де G_1 – маса наважки з мішечком після екстрагування, г; G – маса мішечка, г; H – маса наважки композиції до екстрагування, г.

Для визначення зв'язаного наповнювача в гелі висушені в термостаті до постійної маси мішечки з гелем поміщали в прожарені тиглі, зважували на аналітичних вагах і розміщували в муфелі з температурою 500–600⁰С (досліджувані наповнювачі не горять і не плавляться при цих температурах). Після прожарювання (випалювання смоли і мішечка) тиглі охолоджували в ексикаторі і зважували на аналітичних вагах. Маса мішечка у всіх дослідах була приблизно однакова, тому при розрахунках вмісту наповнювача в гелі масу тигля з прожареним залиш-

ком зменшували на усереднену масу золи, що утворилася після прожарювання мішечка з міткалю (0,0007 г).

Відсотковий вміст наповнювача Н в гелі смола – наповнювач визначали за формулою:

$$Н = \frac{(G_1 - G_2) - G_3}{G_4 - G_5} \times 100\%, \quad (2)$$

де G_1 – маса тигля з наважкою після прожарювання, г; G_2 – маса прожареного тигля, г; G_3 – усереднена маса золи, що утворилася після спалювання мішечка, г; G_4 – маса мішечка з наважкою після екстрагування і сушіння в термостаті, г; G_5 – маса мішечка, г.

В якості узагальненого параметра дисперсної структури наповнених епоксидних композицій використовували «питомий вільний об'єм наповнювача» φ'_f , для якого значення вільного об'єму наповнювача φ_f віднесено до об'ємної частки наповнювача φ_n , що міститься в композиційному матеріалі [6]:

$$\varphi'_f = (\varphi_m - \varphi_n) / \varphi_n, \quad (3)$$

де φ_m – максимальна об'ємна частка наповнювача.

Значення φ_m та φ_n для карбиду силіцію різної дисперсності при розрахунках φ'_f взято з [5].

Вплив дисперсних наповнювачів на розтікання композицій визначали відповідно до методики, наданої в [7]. Наважку композиції масою (1,50±0,01) г розміщували між скляними пластинами і зверху по центру на 1 хв встановлювали вантаж масою 50 г. За результат приймали середньоарифметичне значення діаметру плями, що розтікалась, виміряного з точністю до 0,01 см в чотирьох напрямках.

Результати та їх обговорення

Згідно з даними рис. 1 карбід силіцію має слабку адсорбційну активність, що зменшується зі збільшенням розміру його частинок і відповідно зі зменшенням їх питомої поверхні. Цікаво відзначити, що комбінація карбідів силіцію, що складається з дрібнодисперсного (розміри частинок 5–7 мкм), середньодисперсного (розміри частинок 125–200 мкм) і крупнодисперсного (розміри частинок 2000–2200 мкм), забезпечує утворення більшої кількості гелю за участю епоксидної матриці у порівнянні з внеском кожної складової комбінації, що ймовірно пов'язано з утворенням кластерних структур.

Нітрид бору, дисперсність якого менше (розмір частинок 100 мкм) порівняно з дрібнодисперсним карбідом силіцію, забезпечує однаковий вміст гелю за участю епоксидної матриці

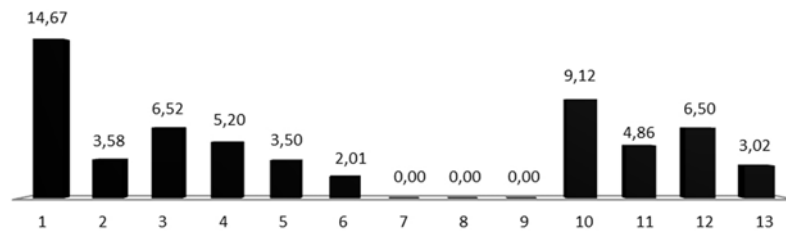


Рис. 1. Вплив складових дисперсійного середовища зносостійких епоксидних композицій на вміст їх гелю з дисперсними наповнювачами: 1 – ПЕПА; 2 – ДЕГ-1; 3+13 – ЕД-20. Наповнювачі (20 мас.ч. на 100 мас.ч. складової дисперсійного середовища): 1+10 – карбід кремнію з розмірами частинок (мкм): 1 – 5–7; 2 – 5–7; 3 – 5–7; 4 – 20–28; 5 – 63–80; 6 – 125–200; 7 – 400–500; 8 – 1250–1600; 9 – 2000–2200; 10 – карбід силіцію полідисперсного складу; 11 – нітрид силіцію; 12 – нітрид бору; 13 – алюмосилікат

за рахунок комплексоутворення з атомом бору.

Основні складові епоксидних композицій (дигліциділовий етер діетиленгліколю, ПЕПА) мають різну адсорбційну активність – найбільша характерна для ПЕПА (рис. 1). У цьому зв'язку слід було очікувати вплив дрібнодисперсного карбїду кремнію на перебіг екзотермічної реакції тверднення епоксидної матриці ПЕПА внаслідок часткової адсорбції ПЕПА на поверхні наповнювача. Дійсно, введення, наприклад, 20 мас.ч. дрібнодисперсного карбїду силіцію в епоксидну матрицю забезпечує зниження максимальної температури екзотермічної реакції тверднення з 113 до 92°C, збільшення часу по-

чатку гелеутворення з 36 до 45 хв зі збереженням при цьому досить високої швидкості тверднення (4,12°C/хв) в основному періоді [8].

На рис. 2 надана залежність утворення гелю епоксидна матриця – дрібнодисперсний карбід кремнію (рис. 2,а), частинки якого мають найбільш розвинену поверхню, і вміст наповнювача в гелі (рис. 2,б) від дисперсної структури наповнених композицій з використанням узагальненого параметра $\phi'f$. З наведених даних видно, що при малій кількості (20 мас.ч.) наповнювача (значення $\phi'f$ найбільше) дигліциді-

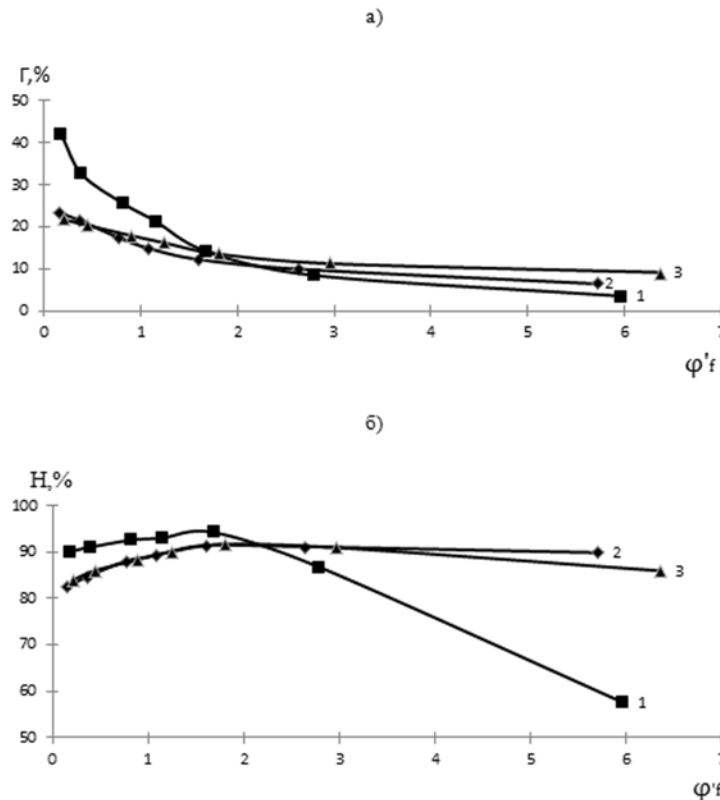


Рис. 2. Залежність вмісту гелю (Г) в епоксидних композиціях з дрібнодисперсним карбідом силіцію (а) та вмісту наповнювача в гелі (Н) з епоксидною матрицею (б) від параметру дисперсної структури $\phi'f$: 1 – ДЕГ-1; 2 – ЭД-20; 3 – ЭД-20+ДЕГ-1

ловий етердіетиленгліколю (ДЕГ-1) виявляє меншу адсорбційну активність в порівнянні з ЭД-20 і зв'язує менше наповнювача в гелі. Однак при подальшому збільшенні вмісту наповнювача більш рухливі молекули ДЕГ-1 внаслідок відсутності об'ємних замісників проникають у простір між частинками наповнювача, що зближуються, і зв'язують його більшою мірою, ніж молекули смоли ЭД-20. При додаванні 10 мас.ч ДЕГ-1 в якості активного розбавлювача епоксидної смоли ЭД-20 зв'язування наповнювача з утворенням гелю зростає тільки при невеликій кількості наповнювача (20 мас.ч.), з подальшим збільшенням наповнювача кількість гелю, що утворюється з епоксидною матрицею, зменшується з одночасним зменшенням вмісту наповнювача в гелі. Перебіг зазначених процесів приводить до поліпшення технологічних властивостей композицій, зокрема, їх розтікання.

Вплив досліджуваних наповнювачів на розтікання композицій на основі смоли ЭД-20 (рис. 3) корелює з утворенням гелю епоксидна смола-наповнювач: менш активні наповнювачі в процесі утворення гелю з епоксидною матрицею (середньодисперсний карбід силіцію, алюмосилікат) забезпечують і краще розтікання композицій з урахуванням параметра дисперсної структури ϕ^*f (рис. 4).

Слід зазначити, що з використанням в поєднанні з епоксидною смолою ЭД-20 активного епоксидовмісного розбавлювача ДЕГ-1 при зв'язуванні наповнювача в гель бере участь головним чином епоксидна смола ЭД-20, так як спостерігаються практично однакові залежності зв'язування наповнювача епоксидною смолою ЭД-20 і її комбінацією з ДЕГ-1 (рис. 2, а і 2,б). Епоксидна матриця активно зв'язує наповнювач з утворенням гелю до формування коагуляційної структури наповнювача (при ~60 мас.ч наповнювача). При подальшому збільшенні концентрації наповнювача його вміст в гелі не збільшується, а навіть зменшується (рис. 2,б), що вочевидь пов'язано з ущільненням частинок наповнювача в його коагуляційній структурі і зменшенням сумарної поверхні наповнювача, здатної до взаємодії з епоксидною матрицею.

Висновки

Встановлено, що карбід силіцію має слабку адсорбційну активність при утворенні гелю з епоксидною матрицею, що зменшується зі збільшенням розміру частинок наповнювача.

Показано, що основні складові епоксидних композицій холодного тверднення мають різну адсорбційну здатність при зв'язуванні карбідом силіцію (найбільшою володіє поліетиленполіамін), що впливає на перебіг екзотермічної ре-

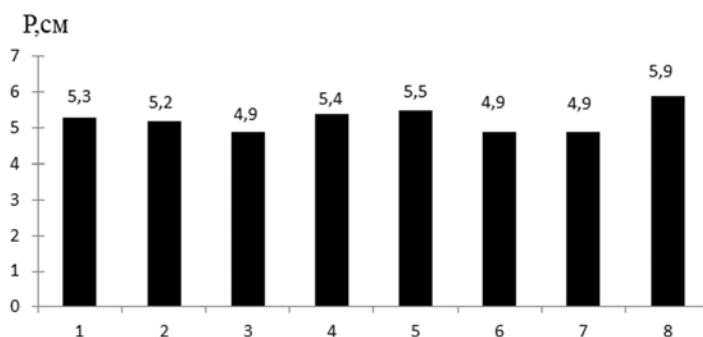


Рис. 3. Розтічність (P) при $22\pm 2^\circ\text{C}$ епоксидних композицій на основі смоли ЭД-20, наповнених (20 мас.ч.) дисперсними наповнювачами: 1 – без наповнювача; 2+5 – карбід силіцію з розмірами частинок (мкм): 2 – 5–7; 3 – 20–28; 5 – 125–200; 6 – нітрид бору; 7 – нітрид силіцію; 8 – алюмосилікат

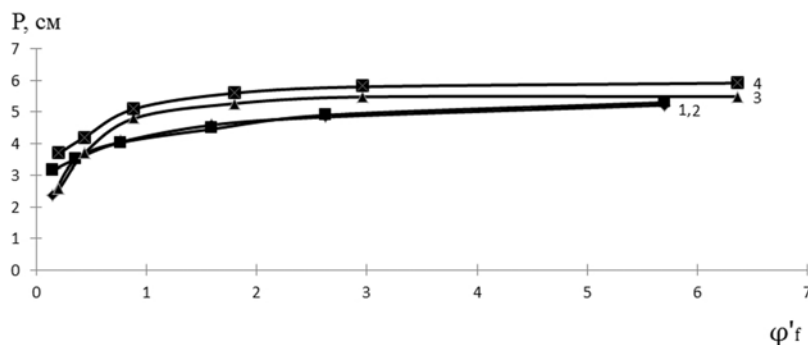


Рис. 4. Вплив параметру дисперсної структури наповнених епоксидних композицій ϕ^*f на їх розтічність (P) при $22\pm 2^\circ\text{C}$: 1 – ЭД-20+дрібнодисперсний карбід силіцію; 2 – ЭД-20+середньодисперсний карбід силіцію; 3 – ЭД-20+ДЕГ-1+дрібнодисперсний карбід силіцію; 4 – ЭД-20+алюмосилікат

акції тверднення.

Установлено залежність кількості гелю епоксидна матриця – карбід силіцію від дисперсної структури високонаповнених композицій і показано, що в присутності активного епоксидовмісного розбавлювача ДЕГ-1 при зв'язуванні наповнювача переважно бере участь епоксидна смола ЕД-20.

Епоксидовмісний розбавлювач ДЕГ-1 в високонаповнених карбідом силіцію епоксидних композиціях на основі смоли ЕД-20 сприяє зменшенню утворення гелю епоксидна матриця – наповнювач з одночасним зменшенням вмісту наповнювача в гелі, що забезпечує поліпшення розтікання композицій.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
2. Pascault J.-P., Williams R.J.J. Epoxy polymers: new materials and innovations / Wiley VCH, 2010. – 367 p.
3. Ягер М., Готье К. Абразивный износ – неразрешимая проблема? // Композитный мир. – 2010. – № 2(29). – С.6-15.
4. Газоабразивне зношування епоксидних композитів / Полоз О.Ю., Липицький С.Г., Кущенко С.М., Семенець О.А., Ебич Ю.Р. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 1. – С.75-80.
5. Полоз О.Ю., Ебич Ю.Р. Параметри дисперсної структури високонаповнених епоксидних композицій // Вопр. химии и хим. технологии. – 2015. – № 2(100). – С.119-124.
6. Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н., Трофимичева Л.З. Обобщенные параметры дисперсной структуры наполненных полимеров // Пластические массы. – 1989. – № 1. – С.19-22.
7. Новоселова С.Н., Татаринцева О.С., Углова Т.К. Влияние степени наполнения епоксидных композиций микрокальцитом разной дисперсности на их реологические свойства // Пластические массы. – 2013. – № 6. – С.37-41.
8. Особенности экзотермической реакции отверждения износостойких епоксидных композиций полиаминами / Полоз А.Ю., Липицкий С.Г., Кущенко С.Н., Эбич Ю.Р., Иванова Е.А. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 6. – С.61-65.

Надійшла до редакції 04.05.2017

INTERACTION OF COMPONENTS OF HIGH-FILLED COLD-CURED EPOXY COMPOSITIONS WITH SILICON CARBIDE DURING THE FORMATION OF THEIR DISPERSED STRUCTURE

A.Yu. Poloz^a, Yu.R. Ebich^b

^a New Technologies, Ltd, Dnipro, Ukraine

^b Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

The interaction of high-strength fillers (silicon carbide, silicon nitride and boron, aluminosilicate) with the main components of wear-resistant epoxy cold-curing composites, namely, ED-20 epoxy resin, epoxide-containing diluent DEG-1, and polyethylene polyamine hardener, has been estimated on the Mohs scale. Silicon carbide has a weak adsorption activity when forming a gel with an epoxy matrix, decreasing with an increase in the size of the filler particles. The main constituents of cold-cure epoxy compositions have various adsorption capacities when silicon carbide is bonded; polyethylene polyamine is the most important, which affects the course of the exothermic curing reaction. The use of polydisperse silicon carbide allows controlling the binding of the filler to the epoxy matrix and the dispersed structure of the highly filled compositions. The epoxide-containing diluent DEG-1 in epoxy resin-filled epoxy compositions, which are highly filled with silicon carbide on the basis of ED-20 resin, helps to reduce the gel formation of the epoxy matrix filler while reducing the content of the filler in the gel, this improves spreading the compositions. When ED-20 is used in combination with an epoxy-active diluent, DEG-1 is involved in binding the filler to the gel, since there are practically identical dependencies of the binding of the filler with epoxy resin ED-20 and its combination with DEG-1. The epoxy matrix actively binds the filler to form a gel prior to the formation of the coagulation structure of the filler (at ~60 parts by weight of the filler).

Keywords: epoxy resin; epoxy-containing diluent; polyethylene polyamine; silicon carbide; gelling.

REFERENCES

1. Lipatov Yu.S., *Fizicheskaya khimiya napolnennykh polimerov* [Physical chemistry of filled polymers]. Khimiya, Moscow, 1977. 304 p. (in Russian).
2. Pascault J.-P., Williams R.J.J., *Epoxy polymers: new materials and innovations*. Wiley VCH, 2010. 367 p.
3. Jager M., Got'e K. Abrzivnyi iznos – nerazreshimaya problema? [Is abrasion wear an insoluble problem?]. *Kompozitnyi Mir*, 2010, vol. 2, pp. 6-15. (in Russian).
4. Poloz O.Yu., Lipits'kii S.G., Kushchenko S.M., Semenets' O.A., Ebich Yu.R. Gazoabrazivne znoshuvann'ya epoksydnykh kompozitiv [Gas abrasive wear of epoxy composites]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2012, vol. 1, pp. 75-80. (in Ukrainian).
5. Poloz O.Yu., Ebich Yu.R. Parametry dyspersnoyi struktury vysokonapovnenykh epoksydnykh kompozitsiy [Options of dispersed structure of high filled epoxy composition]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2015, vol. 2, pp. 119-124. (in Ukrainian).
6. Simonov-Emel'yanov I.D., Kuleznev V.N., Trofimicheva L.Z. Obobshhennye parametry dispersnoi struktury napolnennykh polimerov [Generalized parameters of the dispersed structure of filled polymers]. *Plasticheskie Massy*, 1989, vol. 1, pp. 19-22. (in Russian).
7. Novoselova S.N., Tatarintseva O.S., Uglova T.K. Vliyaniye stepeni napolneniya epoksidnykh kompozitsii mikrokaltsitom raznoi dispersnosti na ikh reologicheskiye svoistva [Influence of the degree of filling of epoxy compositions with a microcalcite of a different dispersity on their rheological properties]. *Plasticheskie Massy*, 2013, vol. 6, pp. 37-41. (in Russian).
8. Poloz O.Yu., Lipitskii S.G., Kushhenko S.N., Ebich Yu.R., Ivanova Ye.A. Osobennosti ekzotermicheskoi reaktssii otverzhdniya iznosostoykikh epoksidnykh kompozitsii poliainami [Features of the exothermic reaction of curing wear-resistant epoxy compositions with polyamines]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, vol. 6, pp. 61-65. (in Russian).