

ТЕХНОЛОГІЯ ФОРМУВАННЯ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ З ДИСПЕРСНИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ ДЛЯ ПРОМИСЛОВОГО ВИКОРИСТАННЯ

Добротвор І.Г.,

Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя

Розроблена технологія формування композитного матеріалу на основі епоксидних олігомерів із дисперсними наповнювачами, що надасть можливість створювати захисні покриття технологічного обладнання із оптимальними властивостями.

Ключові слова: епоксидні композиції, зв'язувач.

Вступ. Розвиток промисловості України передбачає впровадження ресурсо- і енергозберігаючих технологій, зниження металоємності механізмів і машин за рахунок використання полімерних композиційних матеріалів (КМ). Полімерні композитні матеріали на основі епоксидних смол, що містять дисперсні наповнювачі, мають широке використання у сучасній промисловості. До переваг такого класу матеріалів слід віднести розвинуту сировинну базу, високі питомі показники та технологічність при формуванні у вигляді покриттів на довгомірних поверхнях складного профілю [1-3].

Актуальність дослідження. Цікавим з наукової і практичної точки зору є можливість використання амічних твердників, що дозволяє формувати покриття при кімнатній температурі. При їх затвердненні формується просторова сітка, параметри котрої можуть змінюватись під впливом твердої поверхні дисперсних наповнювачів з різною фізичною природою, а значить і різною активністю до епоксидного зв'язувача. Керування механізмами хімічної та фізичної взаємодії на межі поділу фаз надає можливість регулювання параметрами структури зв'язувача і як наслідок – їхніми експлуатаційними характеристиками. Тому важливою є розробка та удосконалення технології суміщення компонентів у композиті для їх реалізації у промисловому виробництві України.

Постановка задачі. Одним із основних завдань при формуванні КМ є забезпечення оптимальних умов фізико-хімічної взаємодії на межі поділу фаз «олігомер – наповнювач». При цьому, важливим є дослідження міжфазової взаємодії макромолекул зв'язувача з активними центрами на поверхні наповнювача при формуванні епоксикомпозитів. При їх твердненні формується просторова сітка, структура котрої може бути змінена при введенні наповнювачів різної фізичної природи. При певних умовах введення наповнювачів приводить до підвищення фізико-механічних характеристик КМ. Важливе значення має також дослідження впливу наповнювача на формування просторової сітки уматеріалі.

Метою роботи є розроблення алгоритму формування КМ із покращеними фізико-механічними властивостями а також дільниць технологічної схеми формування епоксидних композитів із дисперсним наповненням до введення твердника, що надасть можливість формування

захисних покриттів технологічного обладнання із оптимальними властивостями матеріалу.

Результати досліджень. Більшість таких матеріалів на основі епоксидного зв'язувача використовують у вигляді покриттів. Враховуючи умови формування на робочих поверхнях деталей машин використано зв'язувачі ЕД-16, ЕД-20, ЕД-22 (ГОСТ 10587-84), твердник поліетиленполіамін (ТУ 2413-357-00203447-99). При дослідженні враховували вимоги живучості (час, протягом якого матеріал можна формувати у виробі, у тому числі і у вигляді покриттів), які ставлять до олігомерного зв'язувача. Тому для поліпшення реологічних і адсорбційних властивостей зв'язувача, його пластифікували сумішшю поліефірних лаків. При вибраних режимах полімеризації пластифікація зв'язувача забезпечить кращий перебіг дифузійних процесів і, відповідно, поліпшить когезійні характеристики епоксидних систем.

Таблиця 1 – Характеристики компонентів епоксидних зв'язувачів

Характеристики	Епоксидний олігомер ЕД-16	Епоксидний олігомер ЕД-20	Епоксидний олігомер ЕД-22	Твердник ПЕПА
Молекулярна маса	620-420	390-430	350-380	230-250
Вміст епоксидних груп, %	16,0-18,0	20,0-22,5	22,1-23,5	–
Вміст гідроксильних груп, %	1,05	1,25	1,33	–
Вміст хлору, % за масою	0,2-0,5	0,3-0,6	0,3-0,7	–
Вміст азоту, % за масою		–	–	19,5-22,0
В'язкість, η , Па·с	5-18	12-20	7-12	0,9
Густина, ρ , г/см ³		1,16		1,05
Час желатинізації з твердником, год.	4,0	4,0-5,0	14-16	–

Епоксидну матрицю формували методом гідродинамічного суміщення компонентів з використанням пластифікаторів – поліефірного лаку ПЕ-220 та ПДЕА-4. Для визначення оптимального вмісту компонентів суміші досліджували властивості КМ під впливом динамічних навантажень і підвищених температур при різному вмісті компонентів. Характеристики епоксидних діанових олігомерів ЕД-16, ЕД-20, ЕД-22 і твердника ПЕПА наведено у табл. 1. Для поліпшення реологічних властивостей та адсорбційної взаємодії компонентів полімерної матриці у епоксидний олігомер слід вводити поліефір ПЕ-220 та полідіетилакрилат ПДЕА-4 у співвідношенні: ЕД-20:ПЕ-220:ПДЕА-4=10:2:1 [4]. Такий вміст інгредієнтів олігомерного зв'язувача поліпшує змочування дисперсних часток та забезпечує оптимальну швидкість перебігу процесів структуроутворення. Найчастіше серед олігомерів вибрали епоксидіановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). Такий матеріал має малу усадку, високу адгезійну та

когезійну міцність, технологічність при нанесенні на довговимірні поверхні складного профілю, розвинуту сировинну базу [3].

Одним із важливих аспектів кінетики формування зон міжфазної взаємодії у матриці є вплив характеристик наповнювача [2]. Як наповнювачі використано дисперсні частки феро- (ферит марки 1500НМЗ, коричневий шлам), пара- (карбід бору, оксид міді) та діамагнітної (карбід кремнію, оксид алюмінію (ТУ 6-09-426-75)) природи. Вони характеризуються високою міцністю, твердістю та високим модулем пружності [4]. Для покращення фізико-механічних властивостей КМ використовували наповнювачі з дисперсністю від 40 до 120мкм (табл. 2). Коричневий шлам (КШ), як доступний та активний наповнювач, вводили з метою здешевлення композиції та збільшення адсорбційної взаємодії на межі фаз «полімер-наповнювач», за рахунок його значної кінетичної, хімічної і магнітної активності дисперсних часток. Характерною ознакою вибраних наповнювачів є наявність на поверхні гідроксильних груп. Такі групи та інші активні центри (обмінні іони, вакансії, дислокації тощо) мають підвищену адсорбційну і каталітичну активність, можуть блокуватися адсорбованими зв'язувачем молекулами води. Це негативно впливає на адгезію зв'язувача до субстрату, перешкоджає утворенню зв'язків між поверхнею наповнювача і полімером, тому, як правило такі наповнювачі перед введенням у олігомер термообробляють. При певних умовах введення наповнювачів приводить до підвищення фізико-механічних характеристик КМ. Процеси структуроутворення при формуванні композиту на межі поділу фаз «наповнювач – зв'язувач» суттєво впливають на властивості матеріалу у процесі експлуатації [3].

Формування зразків відбувалося протягом 12 год. при $T=293\pm 2K^{\circ}$. З метою стабілізації структурних процесів у матриці, зразки після витримки протягом 2-часової термообробки при $T=393\pm 2K^{\circ}$ повільно охолоджували до температури $T=293\pm 2K^{\circ}$ та витримували 9 год. на повітрі з наступним проведенням експериментальних випробувань.

Таблиця 2 – Фізико-механічні властивості дисперсних наповнювачів

Матеріал наповнювача	Густина, ρ , кг/м ³ ·10 ³	Границя міцн. при стисканні, МПа	Модуль пружності, E, ГПа	Питома поверхня, м ² /г	ТКЛР, α , К ⁻¹ ·10 ⁻⁶
Ферит	4,65	300	45-215	15,3	-
Оксид міді	6,40	1350	540	11,4	4,6
Оксид алюмінію	3,40-4,00	55,2-344,8	103-358	18,4	5,5-8,0
КШ	5,12-5,24	-	310	10-34	8,0-8,4
Карбід бору	2,54	1840	380-490	12,1	4,5
Карбід кремнію	3,22	1030	350-490	7,2	4,7
Газова сажа	1,9-2,04	-	-	10-1000	2-3

Вибір технологічних режимів формування епоксикомпозитних матеріалів є одним з основних напрямків покращення їхніх властивостей.

Регулюючи співвідношення інгредієнтів у композиції і режими термічного оброблення забезпечували отримання матеріалу з наперед заданими властивостями [4].

У даній роботі пропонується технологічна схема виробництва композиційного матеріалу із дисперсним наповнювачем, яка складається із 3 дільниць. Кожна із дільниць взаємозв'язана послідовно із іншою з метою покращення якості КМ.

Перша дільниця (рис. 1) виконана для функціональної підготовки рідкої фракції. В її схему входять наступні вузли обладнання: 1 – ємність для зберігання епоксидної діанової смоли, 2 – ємність для пластифікатора. Подача рідкої фракції відбувається при допомозі шлюзових живильників 3 марки Ш2-ХДБ. Процес дозування даних компонентів забезпечували дозаторами, які безпосередньо змонтовані в конічній частині ємностей. Дозатор 4 марки Ш2ХДА є ваговим дозатором. Дозуюча рідина, згідно встановленого складу композиції, зважується і при допомозі електромагнітного клапана 5 подається в змішувач 6 смоли і пластифікатора.

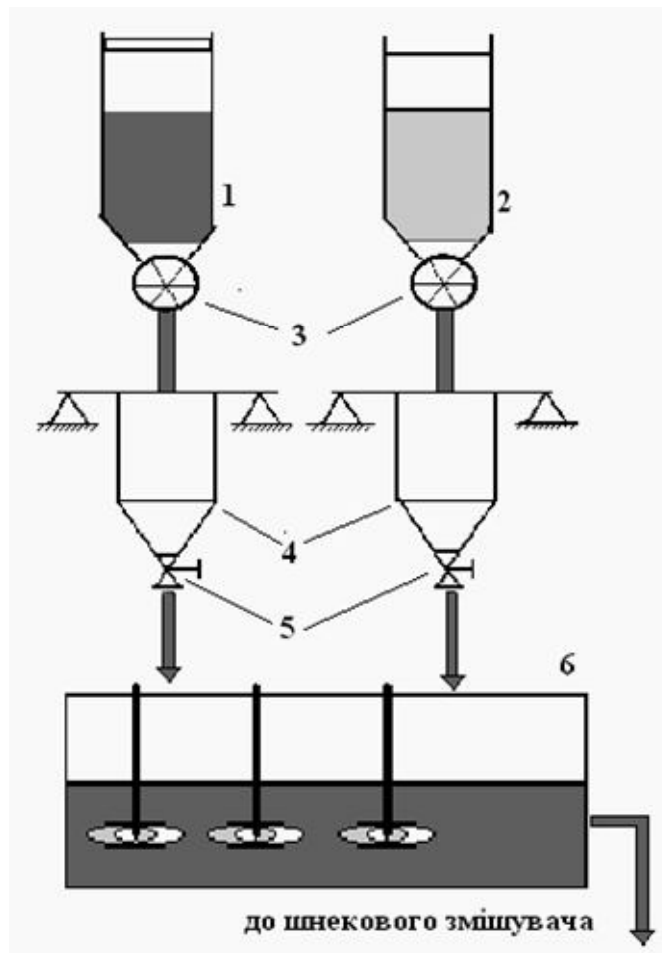


Рисунок 1 – Технологічна схема I дільниці підготовки рідкої фази композиції:

1 – ємність для зберігання епоксидної діанової смоли, 2 – ємність для пластифікатора, 3 – шлюзові живильники, 4 – ваговий дозатор, 5 – електромагнітний клапан, 6 – змішувач

Друга ділянка (рис. 2) призначена для підготовки і оброблення дисперсного наповнювача. Сипучий наповнювач із бункера 1 під дією потоку повітря, створеного вентилятором ВВД-5 високого тиску 2, і прогрітого до необхідної температури в калорифері 3, поступає в роторний живильник 4 марки М-125. Сипуча складова по пневмотранспорту 5 поступає в циклон-розвантажувач 6, де проходить ультрафіолетове оброблення (УФО) поверхні часток наповнювача для утворення додаткових активних центрів. Через фільтр 7 проходить розділення і відведення повітря із циклону. Шлюзовий живильник 8 поставляє оброблений наповнювач у ваговий дозатор 9 і через електромагнітний клапан 10 до шнекового змішувача.

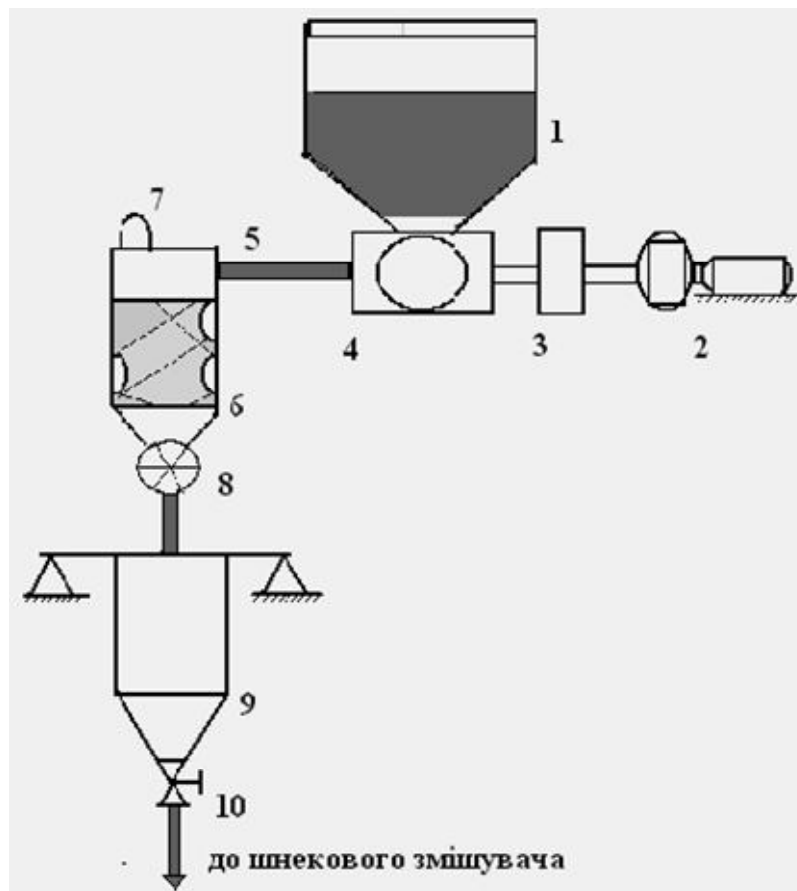


Рисунок 2. – Технологічна схема II ділянки підготовки сипучої фази композиції:

1 – бункер, 2 – вентилятор високого тиску, 3 – калорифер, 4 – роторний живильник, 5 – пневмотранспорт, 6 – циклон-розвантажувач, який додатково виконує функції опромінювання при необхідності, 7 – фільтр-роздільник відведення повітря з циклону, 8 – шлюзовий живильник, 9 – ваговий дозатор, 10 – електромагнітний клапан

На третій ділянці (рис. 3) дозовані рідкі і сипучі компоненти із I та II ділянок подаються в шнековий змішувач 1, де відбувається інтенсивне суміщення компонентів (взаємодія фаз) і проходить виділення повітряно-газової фракції через пристрій дегазації 2. В результаті цієї операції ми одержуємо рівномірну композицію високої якості. В залежності від

рецептури композиту застосовуємо засоби вакуумування – вакуумний насос 3. При необхідності (за вибраною технологією) композиція поступає в камеру УФО 4, після чого охолоджується в теплообміннику 5. Готова композиція подається в ємність 6, з якої при допомозі дозуючої апаратури 7 у тару. Тара при допомозі транспортера відвантажується на дільницю упаковки 9.

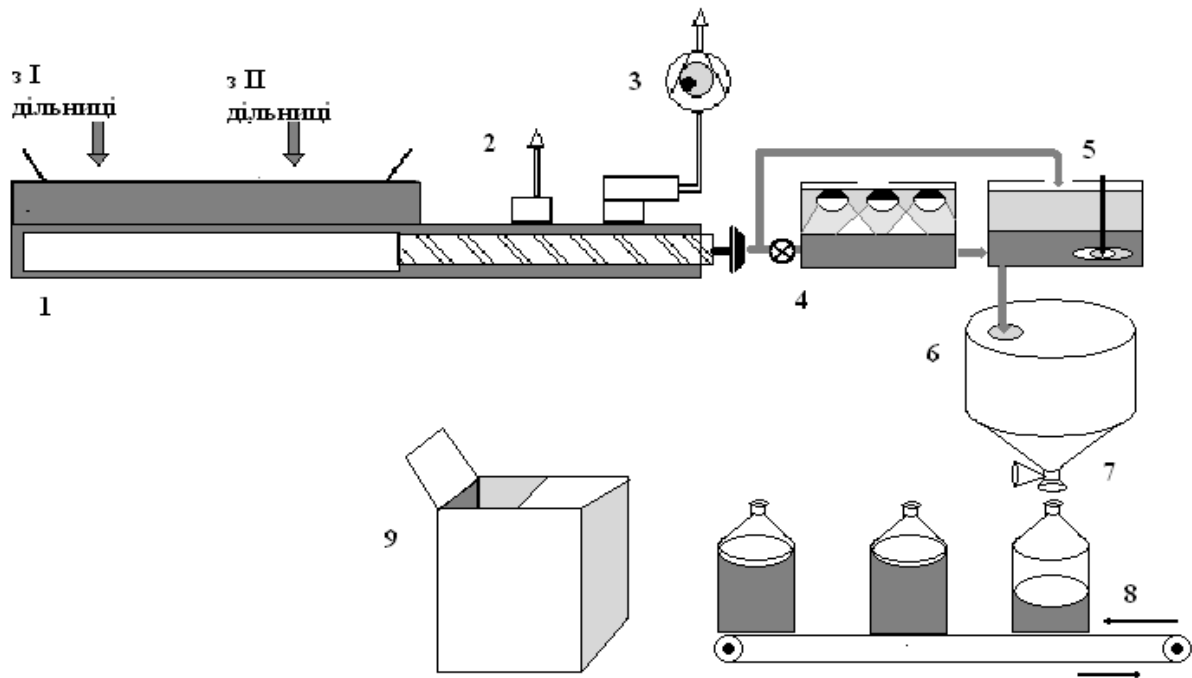


Рисунок 3. – Технологічна схема III дільниці:

1 – шнековий змішувач, 2 – пристрій дегазації, 3 – вакуумний насос, 4 – камера УФО, 5 – теплообмінник, 6 – ємність готової композиції, 7 – дозатор, 8 – транспортер, 9 – дільниця пакування

Проведені операції здійснюють до введення твердника. Тверднення епоксикомполімерів здійснювали поліетиленполіаміном (ПЕПА). Отриману композицію протягом 60-80 хв. наносять на попередньо обезжирену поверхню методом пневматичного розпилення. Полімеризовані покриття витримують протягом 24 год. при температурі $293 \pm 3 \text{ K}^\circ$ [4, 5].

Висновки. Запропонована в роботі технологія формування досліджень може бути використана і для матеріалів з наповнювачами різної фізичної природи та товщини покриття. Це дозволить в подальшому оптимізувати методи отримання КМ із наперед заданими властивостями. Комплексні експериментальні дослідження і впровадження розроблених покриттів підтверджують доцільність і високу ефективність їх використання у різних галузях промисловості.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Федоров В. Дослідження реологічних і фізико-механічних властивостей матриці для епоксидних покриттів / Федоров В., Шкодзінський О., Білий Л. // Вісник ТДТУ. – 2006. – № 2. – С. 39–43.

2. Бартенев Г. М. Физика и механика полимеров / Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленов. – М. : Высшая школа, 1983. – 256 с.

3. Карякина М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина – М. : Химия, 1988. – 272 с.

4. Патент № 35187. Україна, МПК C09D 4/00. Спосіб отримання модифікованого епоксикомпозитного покриття / А. В. Букетов, П. Д. Стухляк, І. Г. Добротвор, О. А. Пастух, О. Л. Ляшук; заявник і патентовласник Тернопільський держ. техн. унів. ім. І. Пулюя. – Заявл. 28.02.2008; опубл. 10.09.2008, Бюл. №17.

5. Букетов А. В. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів / А. В. Букетов, П. Д. Стухляк, Є. М. Кальба – Тернопіль : Збруч, 2005. – 182 с.

Добротвор И.Г. ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ДИСПЕРСНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Разработана технология формирования композитного материала на основе эпоксидных олигомеров с дисперсными наполнителями, которая дает возможность создания защитных покрытий технологических устройств с оптимальными свойствами.

Ключевые слова: эпоксидный композит, связующее.

Dobrotvor I.G. TECHNOLOGY OF EPOXY COMPOSITIONS GENERATION WITH DISPERSED FILLERS FOR INDUSTRIAL USE

The technology of generation of a composite material based on the epoxy oligomers with disperse fillers was developed; it gives an opportunity to create protective coatings of the technological facilities with the optimal properties.

Keywords: epoxy composite, binder.