

РОЗШИРЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ

**А.Г. Гірченко, Б.М. Горєлов, С.П. Малашенков, В.М. Міщенко,
Д.Л. Старокадомський, Ю.А. Шевляков**

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна*

Розглянуто перспективи розширення функціональних можливостей полімерних композитів на основі поліефірної, карбамідоформальдегідної та епоксидної смол шляхом варіації концентрації, розміру, стану поверхні частинок наповнювача полімера, таких як оксиди кремнію і титану, а також використання волокон різної хімічної природи і неорганічних сполук з метою поліпшення їх міцнісних параметрів, термічної та хімічної стабільності.

Вступ

Композиційні матеріали на основі поліефірної, карбамідоформальдегідної та епоксидної смол характеризуються високими експлуатаційними параметрами і широко використовуються в сучасному матеріалознавстві [1–5]. Полімерні конструкційні композити, порівняно з керамічними та металевими матеріалами, мають дещо вищу вартість, проте їх відзначають ширші функціональні можливості, кращі механічні параметри (питома міцність), здатність до набуття потрібної форми, високі діелектричні параметри та стійкість до впливу агресивного середовища. Поряд з тим, такі матеріали мають певні недоліки, а саме розшарування за високих напружень, невисока згинна жорсткість, вузький інтервал робочих температур, виділення токсичних продуктів (стиролу або формальдегіду при невисоких температурах), водовбирання по поверхні армуючих волокон, які обмежують їх експлуатаційні можливості. Останнє зумовлює пошук способів поліпшення міцності, електротехнічних та радіотехнічних параметрів, температурної та хімічної стійкості, гідрофобності полімерних композитів. Розвиток нанотехнології також стимулює визначення простих способів розширення функціональних можливостей композитів.

Виділяються два напрямки розширення функціональності композитів варіюванням властивостей наповнювачів – одержання нових, в тому числі гібридних матеріалів з поліпшеними параметрами, з використанням нанорозмірних наповнювачів з високою реакційною здатністю поверхні і модифікування відомих полімерів та наповнювачів хімічно активними сполуками, які поліпшують структуру полімера і підвищують стійкість до зовнішніх впливів.

В даній роботі представлені результати досліджень по розширенню функціональних можливостей полімерних композитів, таких як посилення їх міцнісних характеристик, поліпшення гідрофобності, підвищення термічної та хімічної стійкості, шляхом варіації вмісту, розміру та стану поверхні частинок наповнювачів, а також хімічної природи армуючих волокон. В ролі полімерної матриці використані комерційні смоли: епоксидна ЕД-20, ненасичена стиролвмісна поліефірна трьох марок Crystic 2-446 PA, NORPOL і ПН-609-21М та карбамідоформальдегідна КФ-Б. Хоча такі смоли мають достатньо високі механічні і діелектричні параметри, їх можна поліпшити та зменшити шкідливі виділення по наповненні наночастинками оксидів кремнію, титану, скляними і базальтовими волокнами з різним станом поверхні. Епоксидна та поліефірна смоли, які вирізняються низьким вологовбиранням [6], є основною складовою композитів конструкційного призначення. Такі смоли, армовані скляними волокнами, мають високі

міцнісні параметри за незначних маси і вологовбирання і є основою для створення радіотехнічних конструкційних елементів.

Склопластикові волоконні композити

Скловолоконні полімерні композити завдяки високим механічним і радіотехнічним параметрам, а саме слабкому поглинанню електромагнітного випромінювання в широкому частотному діапазоні за відсутності шкідливого впливу на оточуюче середовище стали незамінними елементами радіотехнічних пристроїв. Такі матеріали використовуються при виготовленні обтічників літальних апаратів та морських суден, захисних укриттів, антенних конструкцій та пристроїв будь-якої форми та розміру [7, 8] (рис. 1).

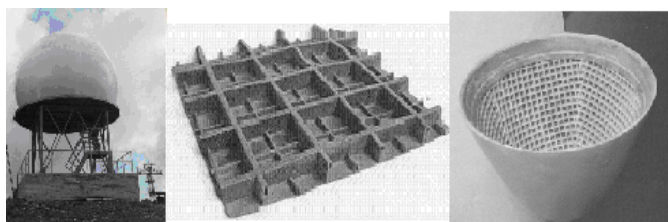


Рис. 1. Полімерні армовані матеріали конструкційного призначення: укриття, панель, обтічник.

Експлуатаційні можливості армованих матеріалів радіотехнічного призначення можна розширити за багатоцільового призначення конструкцій. Захисні комплекси включають радіопрозорі укриття різної форми і розмірів та обтічники [9, 10]. Укриття розроблені як стаціонарні (нерозбірні) та мобільні (швидкокорозбірні та здатні до транспортування). Для роботи в агресивних середовищах армованим композитам надається гідрофобність, хімічна стійкість та здатність прийняти задану форму. Обтічники створені переважно для антенних комплексів наземного та морського базування, а також для антен літакових та ракетних радіолокаційних станцій. Одночасно для підвищення завадозахищеності радіолокаційних станцій та радіоапаратури розроблені радіопоглинаючі покриття та елементи конструкцій, радіолокаційні відбивачі та антенні смужкуваті пристрої.

При цьому армовані композити мають два основні недоліки – розшарування за високих навантажень і високе водопоглинання по поверхні скляних волокон. Природно, для коригування таких недоліків використані наноматеріали.

Коригування розшарування в армованих пластиках

Армовані композиційні матеріали конструкційного призначення складаються з полімерної матриці, наповненої прошарками скляних, вуглецевих, базальтових та інших волокон, склеєних між собою в'язучим. Шарувата структура, міцнісні параметри волокон надають армованим композитам механічні параметри, які дозволяють їх експлуатацію в будь яких екстремальних умовах. Однак такі матеріали за навантажень схильні до розшарування, зумовленого недостатньою міцністю клеєного з'єднання (рис. 2).

Коригування армованих композитів направлене на посилення з'єднання шарів та здійснюється за рахунок введення в полімерне в'язуче наночастинок кремнезему марок А-100, 175, 200, 300 та 450. Для посилення ефекту з'єднання використані кремнезему, модифіковані ефірсилом А174 (ПМТМС), амінопропілтриетоксисилоном (АГМ-9), γ -

амінопропілтриетоксисиланом (АПТЕС), сполуками які містять активні аміногрупи, та метилтриетоксисиланом (МТЕС) (табл. 1).

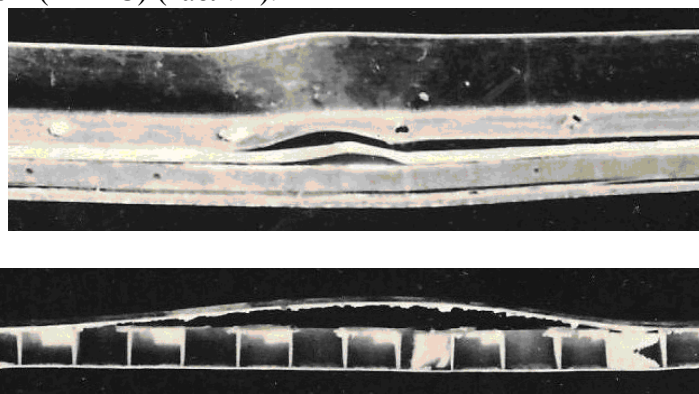


Рис. 2. Розшарування після навантажень в шаруватих склопластиках з суцільною та сендвічевою структурою.

Таблиця 1. Межа міцності шаруватих композитів при варіюванні вмісту модифікованого кремнезему А-175 в складі клею

Площа склейки, мм ²	Модифікатор	τ , кГ/см ² при концентрації А-175, %			
		0	1,5	2,5	3,0
10×50	поліефірна смола, (25 % маси аеросилу)	17,5 ±7%	35,9 ± 4%	23,9 ± 9%	24,1 ± 10%
10×25	поліефірна смола, (50 % маси аеросилу)	31,4 ± 6%	48 ± 9%	36,6 ± 6%	-
10×25	АГМ -9 (3,5 % маси аеросилу)	31,4 ± 6%	33,3 ± 7%	50 ± 6%	-
10×25	силан МТЕС (7 %) та поліефірна смола (10 % маси аеросилу)	31,4 ± 6%	39,1 ± 6%	39,2 ± 2%	-
10×25	АПТЕС (3,5 % маси аеросилу)	31,4 ± 6%	48,7 ± 13%	51,3 ± 10%	-
10×25	ПМТМС (3,5 % маси аеросилу)	31,4 ± 6%	43,8 ± 11%	39 ± 11%	-

Результативність коригування можна продемонструвати на прикладі композитів, виготовлених з двох склесних пластин із склотекстоліту на основі склотканини Т-13 завтовшки $h = 1,5$ мм та поліефірного в'язучого. Технологія виготовлення зразків включає укладення першої склеюваної пластини, нанесення клею холодного твердіння по всій з'єднувальній рамці, накладання іншої пластини, твердіння під навантаженням $0,05$ кГ/м² та порізка алмазним кругом (яка виключає виникнення крутильного моменту у площині склеювання). Після порізки зразки піддають термообробці за температури 80 °С протягом 3 год.

Матеріалом клейового прошарку була поліефірна смола NORPOL наповнена частинками кремнезему А-175. Коригування здійснювали введенням частинок кремнезему з модифікованою різними функціональними групами поверхнею. Визначали межу міцності на зріз (τ) в площині склеювання, результати усереднювали за даними для не менше 5 зразків. Розтягуюче навантаження зразків здійснювали на розривній машині

ДИ-1 до руйнування клейового шва. Експериментальні параметри наведено в табл. 1, з якої видно, що вибором модифікатора поверхні наночастинок кремнезему можна підвищити міцність з'єднання на зріз майже в 2 рази. При цьому величина τ залежить від модифікатора. В зразках, наповнених частинками модифікованих поліефірною смолою або смолою та складним ефіром ПМТМС, τ змінюється немонотонно із вмістом наповнювача і має виражений максимум при 1,5 % мас А-175. В композитах, які містять частинки з прищепленими функціональними групами τ помітно зростає при наповненні смоли 1,5 – 2,5 % мас кремнезему. Враховуючи можливу нерівномірність розподілу частинок, їх кількість, що бере участь у зміцненні з'єднання прошарків, може бути меншою. При цьому вміст кремнезему залежить від дисперсності та зменшується із ростом питомої поверхні аеросилу.

Застосування модифікованого аеросилу для склеювання шарів композитів веде до збільшення питомої роботи (γ) руйнування. В табл. 2 наведені значення γ , одержані при розриві шарової структури, яка складається з двох склеєних пластин склотекстоліту з $h=1,5$ (1) та 0,4 (2) мм. Клей готували з поліефірної смоли NORPOL, наповненої кремнеземом А-175 М, модифікованим тією ж смолою (50 % мас від маси кремнезему). Випробування проведено за схемою навантаження на відрив за допомогою обертового барабану, коли пластину 1 закріплювали на прес, а пластину 2 – на барабан [4]. З табл. 2 видно, що залежність γ від концентрації наповнювача немонотонна. Зростання роботи відриву досягається за концентрації наповнювача ~ 1 %. Отже, введення модифікованих наночастинок в поліефірне в'язуче є ефективним способом поліпшення міцнісних характеристик склопластиків. Ефект залежить від концентрації, дисперсності частинок і хімічної природи модифікатора. Оптимальна концентрація наповнювача знаходиться в межах 1– 2,5 % мас, а найбільш ефективним модифікатором є АПТЕС.

Таблиця 2. Питома робота та розривне зусилля

Площа склеювання, мм ²	Наповнювач	Вміст, %	Сумарне навантаження, кГ	Розривне зусилля, кГ	γ , кГ/см
25×200	-	0	12,5	5,0	0,5
25×200	А - 175М	1,0	17,5	5,0	0,8
25×200	А - 175М	1,5	13,5	5,0	0,56

Крім залежності механічних параметрів від концентрації частинок наповнювача та природи модифікатора їх поверхні, спостерігається залежність від розмірів частинок або їх питомої поверхні (S). Така залежність яскраво виявляється в композитах з епоксидною смолою. В табл. 3 представлені зміни параметрів: міцності на стискання (σ_0) та відрив (θ), адгезійного зрізу (τ), мікротвердості (M) вихідного епоксиполімера ЕД-20 та наповненого 2% мас. кремнеземів А-50 (60 м²/г); 100 (120 м²/г); 300 (340 м²/г) та 450 (455 м²/г) (в дужках наведене значення S).

Оптимальним наповнювачем є кремнезем А-300, при введенні якого підвищуються всі параметри окрім міцності на адгезійний зріз (виміри виконані на сталевій підкладинці). Мікротвердість композитів практично не залежить від вмісту кремнеземного наповнювача.

Оскільки зразки композитів готували за промисловою технологією, то істотне значення для поведінки міцнісних параметрів має характер розподілу частинок та пор в об'ємі полімера. Рівномірність розподілу наповнювача в полімері є одним з факторів впливу на міцність та стійкість полімерного композиту. За допомогою мікрофотографій встановлено, що характер розподілу нанокремнезему в епоксидній смолі залежить від

величини його питомої поверхні: гомогенність композиції зростає із зменшенням питомої поверхні частинок в ряду А-450, 300, 175, 100 та 50. При цьому після модифікування поверхні наночастинок спостерігається помітне покращення гомогенності розподілу композиції.

Таблиця 3. Зміна міцнісних параметрів при механічних напруженнях

Склад	σ_0 , %	τ , %	Θ , %	M , %
ЕД-20	100	100	100	100
ЕД-20 + А-50	118	105	80	102,5
ЕД-20 + А-100	107	108	85	102
ЕД-20 + А-300	114	100	117	101,6
ЕД-20 + А-450	112	106	117	101,8

Наповнення смоли частинками нанокремнезему веде до формування згустків частинок в полімері (агломерат А, рис. 3.а); при цьому в смолу потрапляють включення повітря (агломерати В, С, рис. 3.б). Якщо для ненаповненої ЕД-20 характерною є мікропорувата структура з діаметром мікропор 0,1-1 мкм (SEM та АСМ зображення, рис. 3.в та 3.д), то після наповнення нанокремнеземом, достатньо 1 % мас, мікропорувата структура трансформується в макропорувату – розмір пор збільшується в 5-10 разів, а їх кількість помітно спадає. Агрегати включень можуть міститись в порах полімерної матриці (рис. 3.г), або формувати в матриці наноострівці (рис. 3.е).

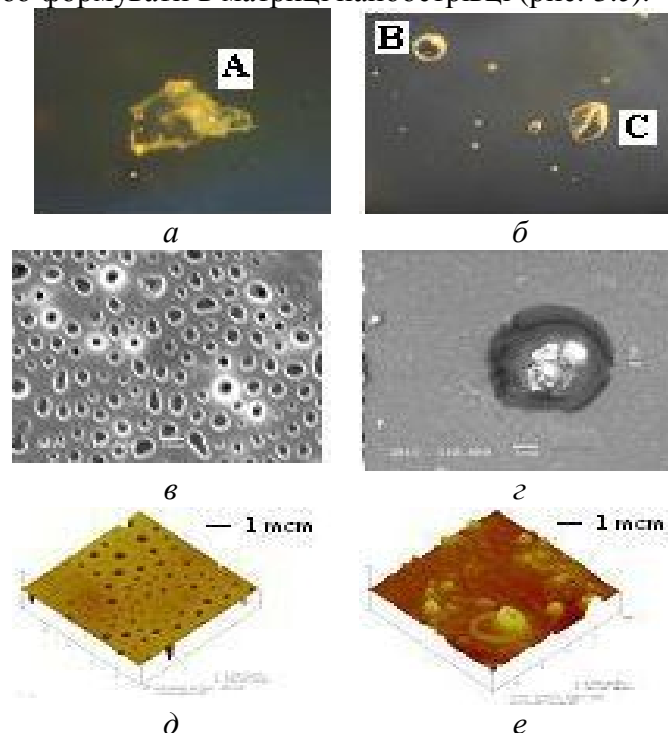


Рис. 3. Фотографії (×100) епоксидної смоли – з 1 % мас А-100 (1, 2). Зображення SEM (3 – вихідної, 4 – з 1 % мас А-100) та АСМ (5 – вихідної, 6 – з 1 % мас А-300).

Таким чином, поряд зі зміною механічних параметрів, введення нанонаповнювача в полімерну матрицю змінює її порувату структуру. Кількість пор зменшується, причому частково частинки наповнювача фіксуються на межі фаз пора – полімер.

Гідрофобізація скловолокон в армованих композитах

При експлуатації в атмосферних умовах радіопрозорість полімерних матеріалів, армованих скловолокном, з часом погіршується через адсорбцію води з атмосфери [8]. Адсорбція води по поверхні скловолокна відбувається швидко. За 8 – 35 хв провідність склокомпозиту G зростає в десятки разів, що істотно погіршує експлуатаційні параметри. Максимальна провідність G_m визначається хімічною природою полімеру і має найбільше значення в композитах на основі поліефірної смоли (рис. 4). При цьому значення G_m залежать від стану поверхні волокон. Для визначення впливу стану поверхні волокон на адсорбцію та провідність композитів склопластики армували волокнами, відпаленими при 400 °С та модифікованими поліметилсилоксановим гідрофобізатором, що веде, відповідно, до збільшення та зниження G_m композитів (рис. 4). Отже, гідрофобізація волокон є одним з способів зниження водопоглинання склокомпозитами [11].

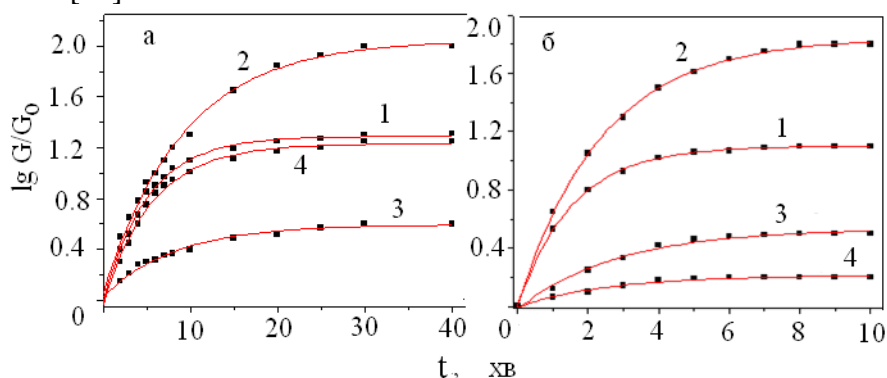


Рис. 4. Кінетика відносної провідності поліефірної (а) та епоксидної (б) смол, армованих вихідними (1), термообробленими (2) та гідрофобізованими вихідними (3) і термообробленими (4) волокнами при адсорбції води.

Нанесений гідрофобізатор може змінювати міцнісні параметри композиційного матеріалу. Так, з кривих навантажень, отриманих за допомогою преса “SHOPER”, встановлено, що в смолах, армованих вихідними волокнами, межа міцності на стискання (σ_o) складає 242,5 та 333,7 МПа, відповідно для композитів на основі епоксидної та поліефірної смол. Такі значення σ_o характеризують високі експлуатаційні параметри композитів. Після гідрофобізації вихідних волокон в першому композиті σ_o слабо зростає до 250 МПа, а в іншому – різко спадає до 58,9 МПа. В композитах, армованих відпаленими волокнами, σ_o зростає в зразках на основі епоксидної смоли до 269,4 МПа та практично не змінюється в композитах з поліефірною смолою, де $\sigma_o = 335,3$ МПа. Покриття поліметилсилоксаном відпалених волокон веде до зменшення σ_o до 238,4 та 108,6 МПа, відповідно в композитах на основі епоксидної та поліефірної смол. При цьому модифікування поверхні може зменшувати межу міцності композитів і впливати на структуру полімерних ланцюгів на межі розділу фаз. Виразно порушення структури полімерних ланцюгів та падіння σ_o виявляються в композитах поліефірної смоли з покритими гідрофобізатором термообробленими та вихідними волокнами. Модифікування поверхні зменшує число активних центрів (силанольних груп), які взаємодіють з атомами макромолекул, що послаблює зв'язок між центрами та полімерними ланцюгами і зменшує σ_o . Аналогічна поведінка σ_o , що є результатом послаблення взаємодії поверхневих центрів з макромолекулами, має місце в композитах епоксидної смоли з відпаленими волокнами покритими гідрофобізатором, де σ_o спадає приблизно до її величини в зразках з вихідними волокнами [12].

Отже, гідрофобізація волокон, зменшуючи водопоглинання, одночасно може призводити до погіршення механічних параметрів скловолоконних композитів.

Модифікація карбамідоформальдегідної смоли: гідрофобізація та екологічна привабливість

Розширення сфери використання полімерних композитних матеріалів можливе при зниженні його вартості та поліпшенні фізико-механічних та експлуатаційних характеристик. Виходячи з вартості, перспективним в'язучим матеріалом є карбамідоформальдегідна смола (КФС). Проте через її токсичність, пов'язану з виділенням формальдегіду при невисоких температурах, відсутністю гідрофобності і водостійкості, широке використання смоли стримується. Численні намагання дослідників здолати такі недоліки поки що не завершилися позитивним результатом [13 – 17].

Простий шлях зменшення виходу токсичних продуктів полягає в проведенні конденсації смоли за оптимальних температурних умов. Так, підвищення температури конденсації КФС до 80 °С веде до більш ніж дворазового зменшення виділення токсичних продуктів термічної деструкції з m/z (m – маса, z – заряд) 27 (HCN), 28 (CO), 29 (COH) та 30 (H₂CO), 31 (H₃CO). При цьому змінюється спектр фрагментів деструкції: максимальною інтенсивністю характеризується вихід H₃CO та знижується вихід вільного формальдегіду (рис. 5). Склад продуктів термічної деструкції у вакуумі досліджений методом програмованої термодесорбції з мас-спектрометричною реєстрацією легких фрагментів деструкції [18].

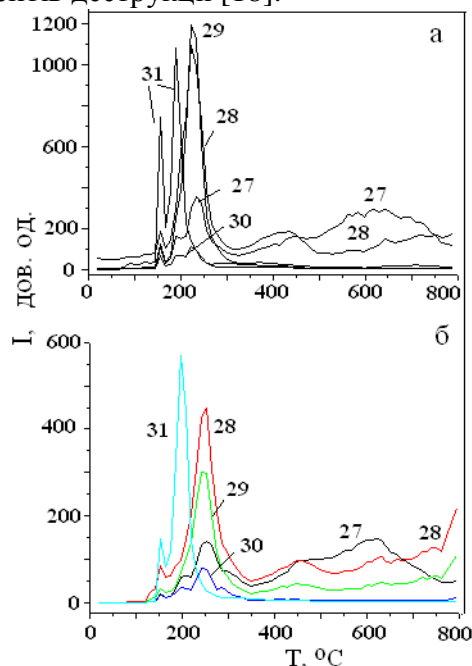


Рис. 5. Температурні залежності десорбції токсичних продуктів з m/z 27, 28, 29, 30 та 31 із КФС, конденсованої при 20 (а) та 80 (б) °С.

Інший шлях полягає в модифікуванні смоли гідрофобними адгезивними добавками [13 – 17]. Однією з таких добавок є поліорганосилоксани, загальна формула яких (R₂SiO)_n, R= CH₃, C₂H₅ та C₆H₅. Їх використовують для надання полімерам стійкості до дії зовнішніх впливів, бо вони мають найбільші термостійкість, водостійкість, негорючість, електроізоляційні властивості, гідрофобність, стійкість до дії низьких температур та інші показники, необхідні для експлуатації композитних матеріалів в жорстких умовах. Крім того, реакційна здатність поліорганосилоксанів дозволяє зв'язати вихід формальдегіду при невисоких температурах.

Добавка ~ 7 % мас етил силікату-32 до КФС трансформує негідрофобну поверхню полімеру в незмочувану. Ефект гідрофобності краще проявляється на поверхні

армованих матеріалів. Якщо на поверхні різних марок немодифікованих КФС краплі води мають форму півкулі або півсфероїда, то з ростом вмісту поліорганосилоксану краплі набувають сферичної форми. Для порівняння представлено фотографії з краплями води на поверхні, покритій парафіном (рис. 6). Відзначимо, що добавка етилсилікату робить полімер нерозчинним в об'ємній фазі води.

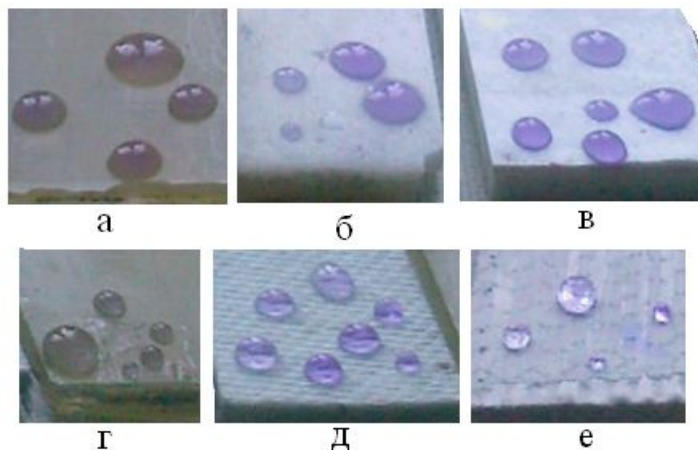


Рис. 6. Поверхня карбамідоформальдегідних смол до (а, б, в) та після нанесення парафіну (г) і модифікування 7 (д) та 22 % (е) етилсилікату.

Добавки поліорганосилоксанів впливають на виділення токсичних продуктів термічної деструкції КФС, що проявляється в поступовому зменшенні виходу продуктів деструкції вихідної смоли, особливо формальдегіду, із збільшенням вмісту добавок (рис. 7). Зменшення виходу формальдегіду H_2CO (m/z 30) яскраво проявляється на прикладі КФС, конденсованої за $80\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 5). При модифікуванні такої смоли поліорганосилоксаном інтенсивність виходу H_2CO падає із збільшенням вмісту добавки. При цьому з ростом вмісту добавки збільшується виділення CO , фрагменту термічного розкладу поліорганосилоксану за температур $T > 400\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 7).

Посилення термічної стійкості КФС при додаванні поліорганосилоксанів вказує на стабілізацію полімерної структури смоли органічними добавками. Очевидно, молекули поліорганосилоксанового полімера забезпечують поперечний зв'язок карбамідоформальдегідних ланцюгів. У відповідності з уявленнями про механізм заміщення водню в групі $\equiv Si - H$ взаємодія між силоксаном та смолою повинна відбуватися за реакцією нуклеофільного заміщення водню. При модифікуванні молекули силоксану, взаємодіючи з двома або більше метильними групами фрагментів смоли CH_2OH , утворюють між її ланцюгами поперечні зв'язки.

При збільшенні концентрації поліорганосилоксану в КФС утворюється нове зв'язуюче – силікон-карбамідна смола, яка вирізняється гідрофобністю та практично відсутністю виділення формальдегіду за невисоких температур.

При синтезі силікон-карбамідної смоли як модифікатори КФС можна використати низькомолекулярні поліорганогідрисилоксани, поліоргано-алкоксисилоксани та інші подібні олігомери та мономери.

Для здійснення синтезу, що передбачає модифікування алкілгідрид-силоксанами термореактивної карбамідоформальдегідної смоли, застосовуються каталізатори полімеризації – олігосилоксани. Комплексні сполуки солей металів з триетаноламіном, хлорид та нітрат амонію можна використати для прискорення реакції смоли з олігосилоксанами.

Використання силіліруваних мономерів та реагентів призводить до утворення міцного зв'язку останніх з макромолекулами КФС. Важливим фактором є хімічна

взаємодія силанольних груп $\equiv \text{Si} - \text{OH}$ силіліруваних мономерів та реагентів із вільним формальдегідом та міцне зв'язування його в макромолекулу нового зв'язуючого. Це дозволяє майже повністю видалити вільний формальдегід.

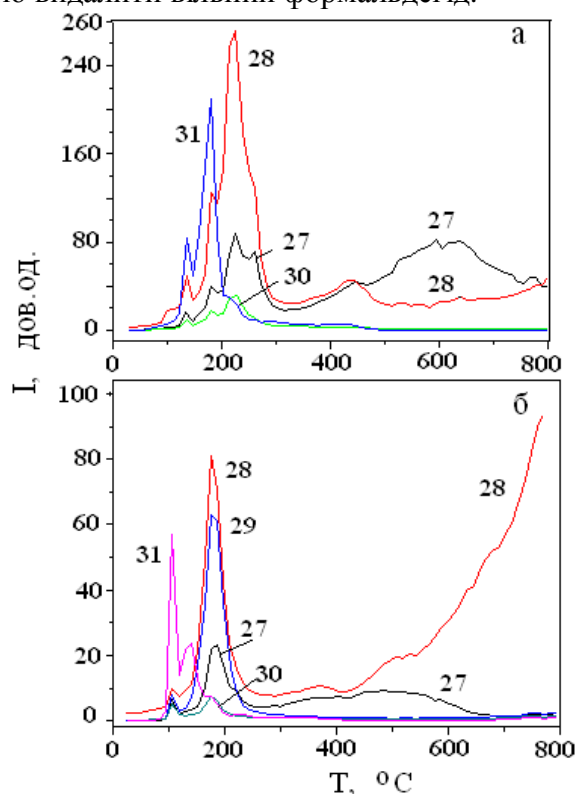


Рис. 7. Температурні залежності виділення токсичних продуктів з m/z 27, 28, 29, 30 та 31 із КФС з вмістом етилсилікату 7 (а) та 22 (б) %.

Технологія застосування водорозчинних полімерів для виготовлення композитних армованих матеріалів має особливості, пов'язані з проблемами змочуваності волокон, покритими гідрофобними апретами та замаслювачами. Останнє не гарантує повної змочуваності волокон (скловолокна, ровінги) водорозчинними полімерами. Якісне змочування арматури склотканини можливе після термообробки при $400\text{ }^\circ\text{C}$ та видалення з поверхні скловолокон парафінового шару.

Таким чином, модифікування поліорганосилоксанами КФС усуває вихід токсичного формальдегіду за підвищених температур та надає смолі гідрофобні властивості.

Набухання полімерів, наповнених модифікованими наночастинками

Розширення функціональності нанокompозитів включає підвищення стійкості матеріалів в агресивних кислотних та лужних середовищах. Однією з характеристик стійкості полімеру є набухання [19 – 21]. Можна припустити, що наповнення полімеру наночастинками, веде до зменшення набухання. В ролі матриці композитів використали смолу ЕД-20. Конденсацію смоли здійснювали при кімнатній температурі. Оскільки найбільш агресивним середовищем для епоксидних полімерів є азотна кислота [19, 21], то набухання досліджували в концентрованій та розбавленій HNO_3 .

Набухання визначали як зміну маси зразка після перебування в кислоті та просушування протягом 45 хв при нормальних умовах за формулою $q = (m - m_0) / m_0$ (%), де m_0 , m – вихідна та поточна маса зразка після набрякання в кислоті та просушування [19]. Експеримент тривав до візуальної зміни кольору або консистенції зразка. За час експонування в кислоті лінійні розміри зразків практично не змінювались. Така

методика визначає інтегральний ефект зміни маси за рахунок проникнення молекул між ланцюгами полімеру, реакцій окиснення та нітрування. Витравлення пор в об'ємі і на поверхні полімеру та концентрування молекул HNO_3 в них мало ймовірно за час експонування, оскільки фотографії поверхні свідчать, що її морфологія не змінюється [22].

Встановлено, що величина q епоксиполімера залежить від питомої поверхні частинок наповнювача, хімічної природи модифікатора нанокремнезему та вмісту наповнювача (n). При цьому залежності $q(S)$ і $q(n)$ мають немонотонний характер (рис. 8). На прикладі композиції з 1 % мас нанокремнеземів видно (рис. 8 а), що помітне гальмування набухання викликають частинки кремнеземів А-100 та А-300, тоді як А- 50, 175 та 450 не впливають за даної концентрації на q або, подібно А-175, посилюють набухання. Ефективною добавкою для зменшення q є кремнезем А-100, варіації вмісту якого в смолі ЕД-20 показують, що яскраво зменшення q виявляється за концентрації А-100 ~ 5 % мас (рис. 8 в). Крім того, набухання можна знизити, наповнюючи смолу А-100 модифікованим ефірсиланом А174. Вплив інших модифікаторів на поведінку $q(t)$ менше виражений (рис. 8б).

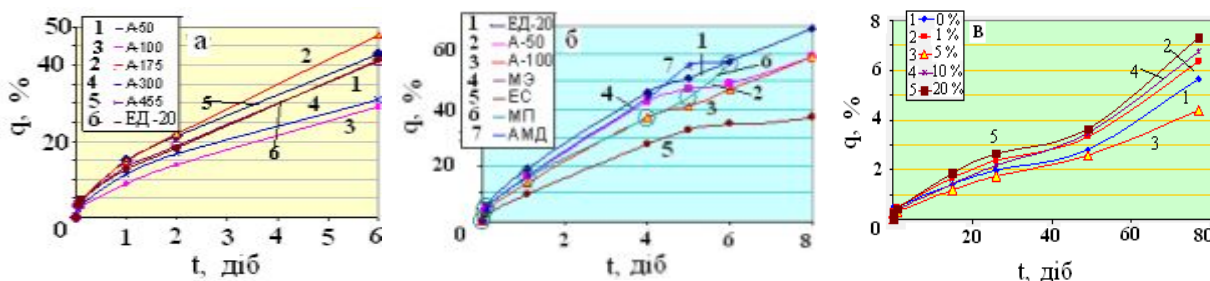


Рис. 8. Криві набухання епоксиполімерів в концентрованій азотній кислоті: а) смоли ЕД-20 з 1 мас % різних нанокремнеземів; б) ненаповненої та наповненої смоли 10 мас % немодифікованих кремнеземів А-50 і 100 та А-100 модифікованого АПТЕС + смола ЕД-5 (МЭ), ефірсиланом (ЕС), АПТЕС+ смола NORPOL (МП) та АМД; в) смоли ЕД-20 наповненої 1, 5, 10 та 20 мас % кремнезему А-100 в 1М розчині HNO_3 .

Термічна обробка вихідної епоксидної смоли та її композитів з немодифікованими та модифікованими кремнеземами протягом 1,5 год за $100\text{ }^\circ\text{C}$ веде до зменшення набухання (протягом 4 діб) всіх матеріалів в 1,2 – 2 рази, відносно величини q при кімнатній температурі, а обробка за $200\text{ }^\circ\text{C}$ веде до зростання q до її вихідного значення.

Обробка при $100\text{ }^\circ\text{C}$ видаляє з смоли та композитів воду ($m/z18$) і частково продукти ОН (17) та OH_3 (19), які не входять в структуру полімерних ланцюгів (рис.9 а). Такий процес збільшує вільний об'єм між відрізками ланцюгів макромолекул і тому має стимулювати дифузію молекул кислоти в полімер та набухання. Проте падіння q вказує на вдосконалення структури полімерних ланцюгів після термообробки. Зменшення вільного об'єму та q можна пояснити завершенням полімеризації смоли та деяким стисканням ланцюгів через виділення продуктів H_2O , ОН та OH_3 . Нагрів за $200\text{ }^\circ\text{C}$, крім виділення води, веде до незначного руйнування відрізків незв'язаних полімерних ланцюгів [23], що супроводжує слабке виділення продуктів СО (28), СОН (29) та CO_2 (44) (рис. 9б). Така термообробка частково руйнує ланцюги і сприяє проникненню молекул кислоти в об'єм полімеру та збільшує величину q . Відзначимо, що поведінка

набухання при термообробці вказує на домінуючу роль проникнення молекул кислоти в об'єм полімеру в змінах q за час експонування $t \leq 4$ діб.

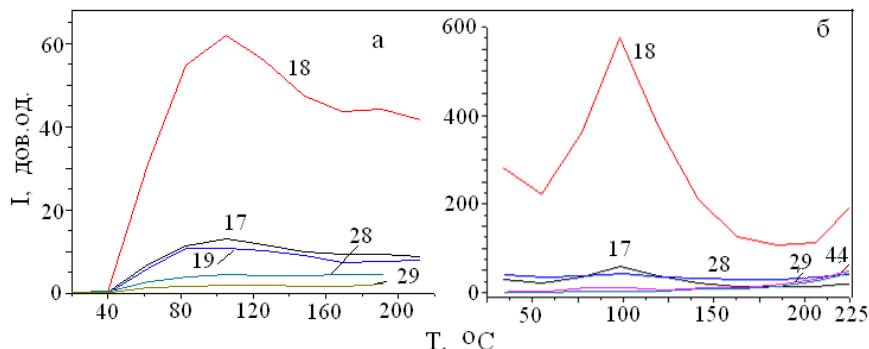


Рис. 9. Термограми продуктів розкладу епоксидної смоли ЕД-20 (а) та її композиції з кремнеземом (б).

Термічна деструкція нанокомпозитів з оксидними наповнювачами

Невисока термічна стійкість полімерних композитів та виділення токсичних продуктів істотно звужують температурний інтервал експлуатації матеріалів. Низько-температурна деструкція полімера зумовлена наявністю відрізків обірваних та незв'язаних полімерних ланцюгів, які руйнуються за невисоких температур [18] або є ініціаторами розкладу макромолекул [24]. Відомо [25], що термічну деструкцію та шкідливі виділення з полімерних матеріалів можна зменшити за рахунок стабілізації полімерної структури через закріплення незв'язаних кінців полімерних ланцюгів добавками хімічних сполук або наповнювачів, що підвищує енергію розриву атомних зв'язків та термічну стійкість полімера.

Полімерну структуру можна поліпшити використовуючи нанонаповнювачі. Висока реакційна здатність поверхні та її посилення за рахунок модифікування активними функціональними групами сприяє утворенню хімічних зв'язків поверхневих центрів наповнювачів з атомами полімерних ланцюгів. Оскільки енергія зв'язку залежить від адсорбційної та реакційної здатностей поверхні, то останні впливають також на склад та температури виділення продуктів деструкції.

В ролі наповнювачів використані термостійкі матеріали, а саме оксиди кремнію і титану, які не розкладаються при підвищених температурах та мають високу реакційну здатність поверхні. При цьому поверхня кремнеземних наповнювачів має слабкі кислотні властивості, які впливають на хімічний зв'язок атомів макромолекул з поверхневими центрами, і характеризується реакцією дегідроксилування, при якій зв'язки макромолекул з поверхневими центрами можуть розриватися через рухливість активних груп на поверхні [26].

В армованих полімерах кількість продуктів деструкції залежить від фізико-хімічних властивостей волокон. Так, при розкладі композицій КФС з скляними та базальтовими волокнами, склад летких фрагментів однаковий, а саме H_2O (18), HCN (27), CO (28), HCN_2 та HC_2O (41), $CONH_2$ (44) та HC_2N_2 (53), проте в композиті з базальтовими волокнами істотно знижено виділення токсичних продуктів HCN , CO , HCN_2 та HC_2O (рис. 10).

Підвищення виділення HCN та CO при $T > 600$ °C зумовлене руйнуванням в процесі реакції дегідроксилування поверхні полімерних ланцюгів, зв'язаних з поверхневими центрами волокон, переважно це групи $Si=O$ та $C=O$ [18].

Отже, закріплення макроланцюгів на поверхні кремнеземного наповнювача веде

до істотного збільшення температури руйнування стабілізованої структури. З іншого боку, істотно менші значення теплопровідності та теплоємності базальтових волокон порівняно зі скловолокнами, очевидно, більш неоднорідно змінюють розподіл теплового та температурного полів в композиті та пом'якшують їх вплив на ланцюги.

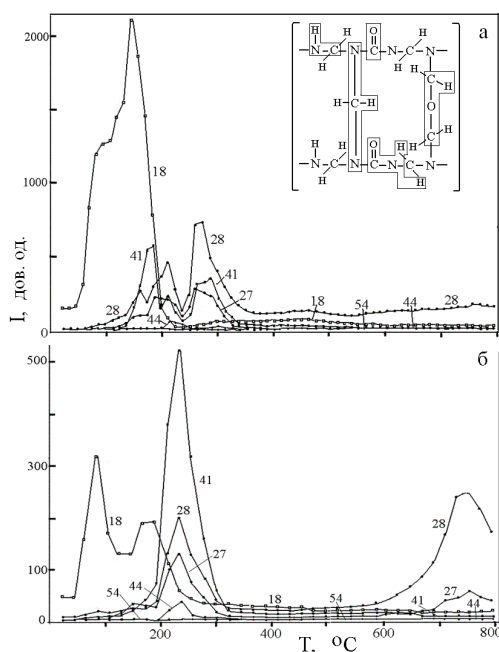


Рис. 10. Термограми продуктів розкладу композицій КФС з скляними (а) і базальтовими волокнами (б). У вставці – структурна формула елементарної ланки смоли з позначеними основними фрагментами деструкції.

Встановлення хімічного зв'язку атомів макромолекул з поверхневими центрами наночастинок веде до кардинальної зміни складу та маси продуктів деструкції. Істотне зменшення як складу, так і кількості проявляється в композитах на основі ненасиченої стирольмісної поліефірної смоли (Crystic 2-446 PA) з 1,5 % мас кремнезему А-300 (рис. 11).

Наповнення поліефірної смоли наночастинами кремнезему веде до різкого зниження інтенсивності виділення фрагментів поліефірних ланцюгів з $m/z \leq 79$, таких як CO (28), COH (29), H₂CO (30), HOCH₂ (31), CH₂COH (43) і CO₂ (44). При цьому деструкція з виділенням фрагментів з $m/z > 104$, які включають в свій склад стирол не спостерігається. Різко також падає інтенсивність виходу фрагменту стиролу з $m/z 77$ (C₆H₅). Наповнення смоли наночастинами SiO₂ змінює структуру полімера, що спричиняє послаблення термодеструкції макромолекул та подавлення емісії стиролу C₆H₅CHCH₂ (104) та фрагментів C₆H₅CHCH₃ (105), C₆H₄CHCH₂CH₂ (117) та C₆H₅CHCH₂CH₂ (рис. 11б).

Наповнення смоли наночастинами SiO₂ з високою реакційною здатністю поверхні поліпшує термостійкість та істотно послаблює деструкцію макромолекул – зменшуються виділення та число фрагментів деструкції. Утворення зв'язків між полімерними ланцюгами та поверхневими центрами кремнезему виявляється в появі високотемпературних смуг десорбції фрагментів CO, COH та CO₂, COOH з температурами максимуму $T_m \geq 600$ °C (рис. 12). При цьому високотемпературні смуги десорбції CO при розкладанні КФС (рис. 10б) та поліефірної смоли (рис. 12) подібні і

мають близькі значення T_m , що вказує на ідентичний зв'язок фрагмента CO обох смол з поверхнею частинок SiO_2 .

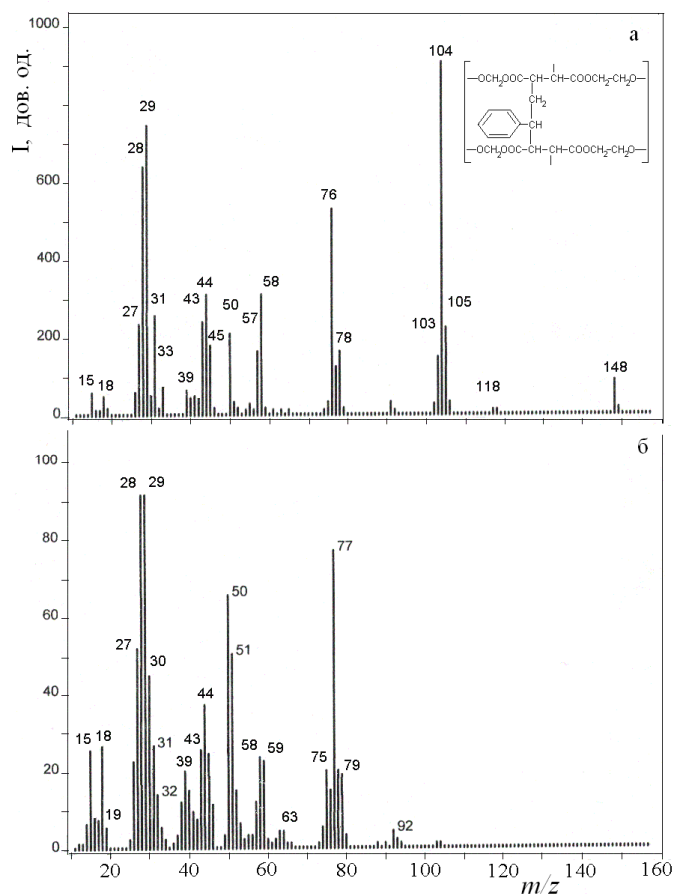


Рис. 11. Мас-спектри продуктів термодеструкції поліефірної смоли (а) та її композиції з діоксидом кремнію (б) при $\sim 288^\circ\text{C}$. У вставці – формула елементарної ланки смоли.

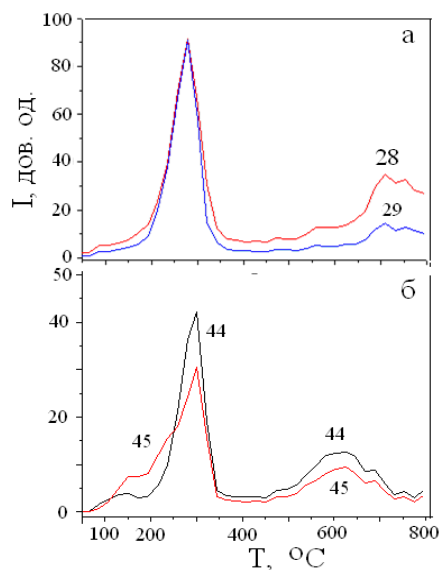


Рис. 12. Температурні залежності десорбції фрагментів з m/z 28, 29 (а) і 44, 45 (б) із поліефірної смоли, наповненої частинками SiO_2 .

Аналогічний ефект спостерігається в композиті КФС з 1,5 % мас наночастинок діоксиду титану (середній розмір 20 нм, $S \sim 45 \text{ м}^2/\text{г}$) (рис. 13). Наповнення наночастинами TiO_2 веде до падіння інтенсивності деструкції в 8 – 10 разів. Практично усувається деструкція з виділенням кисню, ОН-груп та формальдегіду. Зменшується вихід токсичних продуктів HCN (27), CO (28), HCN_2 та HC_2O (41). Температура максимуму десорбції продуктів деструкції зміщується в бік високих температур. Склад продуктів практично однаковий для вихідної та наповненої смол (рис. 13 а, б).

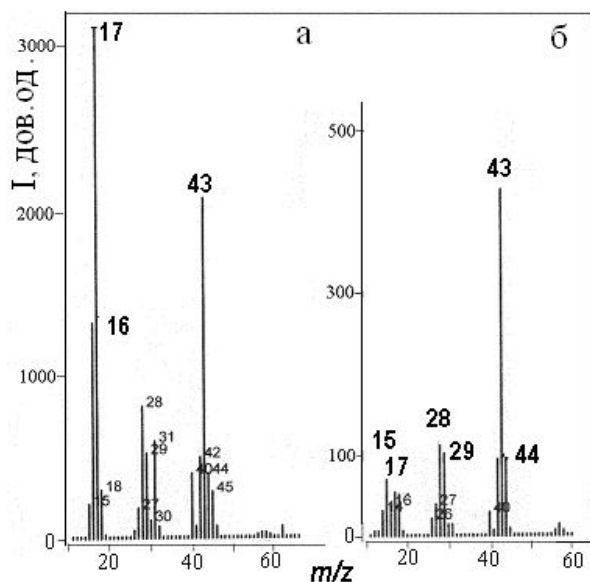


Рис. 13. Мас-спектри карбамідоформальдегідної смоли (а) та її композиції з діоксидом титану (б).

Послаблення деструкції пов'язано з трьома факторами: закріпленням стиролу та макроланцюгів на поверхневих центрах частинок кремнезему, зменшенням числа розривів, які ініціюють розклад макромолекул, через блокування переносу водню по макроланцюгах та поперечних зв'язках і зменшенням поляризованості та амплітуди коливань атомів усіх зв'язків у макромолекулі [24]. Стабілізація полімерної структури нанонаповнювачами, такими як частинки діоксиду кремнію та титану, реалізується при концентрації частинок 1 – 1,5 %.

Висновки

Функціональні можливості полімерних композитів розширюються за рахунок поліпшення міцнісних параметрів матеріалів, гідрофобізації полімеру, посилення стійкості полімерів до підвищених температур та агресивного середовища. Міцність на стискання, розрив, адгезійний зсув для армованих пластиків зростає при модифікуванні клеєвого складу наночастинами кремнезему А-175 для 1,5 – 2,5 % наповнювача, модифікованого γ -амінопропілтриетоксисиланом.

Гідрофобність армованих склопластиків поліпшується при нанесенні поліорганосилоксанового покриття на поверхню волокон. Проте нанесення гідрофобізатора може знижувати механічні параметри композиту. Гідрофобність карбамідоформальдегідної смоли та усунення виділення формальдегіду при невисоких температурах реалізують введенням в склад макромолекул поліорганосилоксанового полімера в кількості до ~22 %. Із збільшенням концентрації модифікатора можна синтезувати гідрофобне силікон-карбамідне в'язуче.

Набрякання епоксикомпозитів можна зменшити варіюванням розміру частинок наповнювача, хімічної природи модифікатора та концентрації. Зниження набухання епоксидної смоли в кислому середовищі має місце при наповненні смоли ~ 5 % кремнезему А-100, модифікованого ефірсиланом А174.

Підвищення термічної стабільності поліефірної та карбамідоформальдегідної смоли реалізується при концентраціях наночастинок оксидів кремнезему (А-300) та титану не більше 1,5 % мас. Ефект пов'язаний зі стабілізацією полімерної структури та супроводжується появою смуг деструкції при температурах вище 500 °С і кардинальним зниженням виділення всіх продуктів деструкції макромолекул.

Література

1. Hussain F., Hajjati M., Okamoto M., Gorga R.E. Polymer- matrix nanocomposites. processing, manufacturing, and application: an overview // *J. Compos. Mater.* – 2006. – V. 40, N 17. – P. 1511–1575.
2. Hanemann T., Szabo D.V. Polymer nanoparticle composites: From synthesis to modern application // *Materials.* – 2010. – V. 3. – P. 3468–3517.
3. Camargo P.K.C., Satyanarayana K. G., Wypych F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities // *Mater. Res.* – 2009. – V. 12, N 1. – P. 1–39.
4. Кейгл Ч. Клеевые соединения. – Москва: Мир, 1971. – 295 с.
5. Гирченко А.Г., Игнатов И.В., Галушак О.В., Титов В.И. Конструирование и изготовление элементов силовых конструкций // *Механика композитов.* – Т. 12. Прикладные исследования // Под ред. Гузь А.Н. – Киев : А.С.К., 2003. – С. 336–376.
6. Корецкая Л.С. Атмосферостойкость полимерных композитов. – Минск: Наука и техника, 1993. – 205 с.
7. Гирченко А.Г., Скурский П.П. Применение многослойных структур вафельного типа из композиционных материалов для создания обтекателей антенн СВЧ // *Технолог. системы.* – 2011. – Т. 54, № 1. – С. 31–36.
8. Гуртовник И.Г., Соколов В.И., Трофимов Н.Н., Шалгунов С.И. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков. – Москва: Мир, 2003. – 368 с.
9. Пригода Б.А., Кокунько В.С. Обтекатели антенн летательных аппаратов. – Москва: Машиностроение, 1970. – 286 с.
10. Malashenkov S.P. Protective antenna complexes // *Proc. Second Int. Conf. on Antenna Theory and Techniques (Kyiv, Ukraine, 20–22 May, 1997).* – P. 238–240.
11. Mikhal'ski A.J. Improvement of resistance of glass-reinforced plastics to water by means of hydrophobic adhesive compounds // *Russ. Chem. Rev.* – 1970. – V. 39, N 11. – P. 977–991.
12. Шевляков Ю.А., Гирченко А.Г., Горелов Б.М., Ткаченко А.А. Влияние адсорбированной воды на электропроводность и прочность стекловолоконных композитов // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2011. – № 2. – С. 63– 67.
13. Young No B., Moon Kim G.. Evaluation of melamine-modified urea formaldehyde resins as particle board binders // *Polym. Sci.* – 2007. – V. 106, N 6. – P. 4148– 4156.
14. Cao Xiaoling, Li Wen-an. Исследование получения экологически безвредных клейких мочевино-формальдегидных смол с использованием в качестве модификаторов меламина и поливинилового спирта // *Appl. Chem. Ind.* – 2008. – V. 37, N 5. – P. 551–554.
15. Угрюмов С.А., Цветков В.Е. Модифицирование карбамидоформальдегидной смолы для производства костроплит // *Деревообработ. промышл.* – 2008. – №3. – С.16–18.
16. Gao Zhenhua, Wang Xiang-Ming, Wan Hui, Liu Yu. Curing characteristics of urea formaldehyde resin in the presence of various amounts of wood extracts and catalysts // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2008. – V. 107, N 3. – P.1555–1562.
17. Свиридов А.В., Акаев С.П., Онучин А.И., Зверева Н.В. К вопросу использования кремний-содержащих компонентов в производстве древесных материалов //

- Архитектура, строительство и механизация сельского хозяйства: Междунар. научно-практич. конф. (Кострома. 7 фев 2008). – КГСХА, 2008. – Т. 4. – С.41–43.
18. Горелов Б.М., Мищенко В.Н., Гирченко А.Г. Деструкция карбамидо-формальдегидной смолы, наполненной кремнеземными материалами // Поверхность. – 2009. – Вып. 1(16). – С. 136–146.
 19. Воробьева Г.Я. Химическая стойкость полимеров. – Москва: Химия, 1981. – 296 с.
 20. Охрименко И.С. Термохимстойкие полимеры для защитных покрытий. – Ленинград: ЛТИ, 1976. – 40 с.
 21. Зуев Ю.С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. – Москва: Химия, 1972. – 232 с.
 22. Старокадомский Д.Л. Влияние дисперсности и концентрации аэросила в составе полиэпоксидных композиций на их набухание в кислых средах // Укр. хим. журн. – 2010. – №7–8. – С. 89–96.
 23. Pielchowski K., Njuguna J. Thermal degradation of polymeric materials. – Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, UK: Rapra Technology Limited, 2005. – 306 p.
 24. Горелов Б.М. Влияние оксидных нанонаполнителей на термическую деструкцию ненасыщенной полиэфирной смолы // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2011. – Т. 2, № 2. – С. 201–212.
 25. Grassie N., Scott G. Polymer degradation and stabilization. – Cambridge: UK, 1988. – 222 p.
 26. Zhuravlev L.T. Surface characterization of amorphous silica - review of works from the formed USSR // Coll. Surf. A. – 1993. – V. 74. – N 1. – P. 71–90.
 27. Park Byung-Dae. Thermal curing behavior of modified urea-formaldehyde resin adhesives with two formaldehyde scavengers and their influence on adhesion performance // J. Appl. Polym. Sci. – 2008. – V. 110, N 3. – P. 1573–1580.

РАСШИРЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**А.Г. Гирченко, Б.М. Горелов, С.П. Малашенков, В.М. Мищенко,
Д.Л. Старокадомский, Ю.А. Шевляков**

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

Проанализированы перспективы расширения функциональных возможностей полимерных композитов на основе полиэфирной, карбамидоформальдегидной и эпоксидной смол за счет вариации концентрации, размера, состояния поверхности частиц наполнителя полимера, таких как диоксиды кремния и титана, а также химической природы армирующих волокон и неорганических соединений, с целью улучшения их прочностных параметров, термической и химической стабильности.

ENHANCEMENT OF FUNCTIONALITY OF POLYMERIC COMPOSITE MATERIALS

**A.G. Girchenko, B.M. Gorelov, S.P. Malashenkov, V.N. Mischenko,
D.L. Starokadomskiy, Yu.A. Shevlyakov**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

The prospects for enhancement of functional possibilities of polymer composites on the base of polyester, urea formaldehyde, and epoxy resins filled with silica and titanium oxide particles due to variation of concentration, size, and specific surface area of particles have been analyzed. The variation effects of the chemical nature of reinforcing filaments, inorganic compounds on improvement of mechanical properties, thermal and chemical stability of composites and reducing the evolution of toxic compounds have been investigated.