

УДК 678.744:764.4:546.284

МОРФОЛОГІЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРСИЛІКАТНИХ КОМПОЗИТІВ

*В. Є. ЛЕВИЦЬКИЙ¹, А. С. МАСЮК¹, Д. С. САМОЙЛЮК¹,
Л. М. БІЛИЙ², Т. В. ГУМЕНЕЦЬКИЙ¹*

¹ Національний університет "Львівська політехніка";

² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Встановлено вплив природи, концентрації і способу введення полімерного модифікатора та осаджувача на одержання полімерсилікатного матеріалу. Досліджено морфологічні особливості металовмісних полімерсилікатних композитів та їхню дію на фізико-хімічні закономірності тверднення та властивості модифікованих матеріалів на основі ненасичених поліестерних смол. Встановлено, що на модифікування поліестерних матеріалів суттєво впливає природа та вміст силікатних наповнювачів, які визначають фізико-механічні властивості (поверхневу твердість, міцність адгезійних з'єднань).

Ключові слова: *модифікування, полімерсилікатний композит, полівінілпіролідон, полівініловий спирт, поліестерна композиція.*

Стрімкий розвиток промисловості потребує створення нових матеріалів із заданим комплексом технологічних та експлуатаційних властивостей, насамперед матеріалів з підвищеною міцністю, жорсткістю, тепло- і термостійкістю тощо [1]. Композиційні полімерні матеріали на основі ненасичених поліестерних смол і неорганічних наповнювачів широко використовують у різноманітних галузях господарства. Такі композити мають низку переваг порівняно з металами, склом і досить часто стають ефективною альтернативою традиційним конструкційним матеріалам [2]. Вироби на основі ненасичених поліестерних смол характеризуються високою твердістю та вологостійкістю, підвищеною тривкістю до дії агресивних середовищ, температури, а також високою адгезією до поверхні різноманітних матеріалів. Поряд з цим для наповнення ненасичених поліестерних смол доцільно використовувати матеріали різної природи, зокрема на основі силікатів [3]. Водночас створення таких композитів обмежене низькою технологічною сумісністю силікатного наповнювача та поліестерної матриці [4], що призводить до погіршення фізико-механічних і теплофізичних властивостей. Тому для підвищення їх сумісності доцільно попередньо модифікувати такі матеріали. Більшість методів модифікування включають або адсорбцію поверхнево-активних речовин різної природи, або хімічні взаємодії модифікатора з поверхневими групами дрібнодисперсного силікатного наповнювача [5]. Зазвичай ці методи відзначаються низькою ефективністю модифікування, трудомісткістю, багатостадійністю і використанням специфічних модифікаторів та умов модифікування [6]. Водночас метод модифікування, який включає спільне осадження водорозчинних силікатів і функційних полімерних модифікаторів з водного розчину, позбавлений цих недоліків [7].

Завдяки введенню наповнювачів неорганічної природи на основі модифікованих силікатних матеріалів можна підвищити фізико-механічні та теплофізичні

властивості поліестерних композитів і надати їм необхідних експлуатаційних характеристик. Такі наповнювачі відзначаються контрольованим розміром частинок (від 50 до 200 nm залежно від умов синтезу), рівномірним розподіленням полімерного модифікатора у силікатному каркасі та підвищеною технологічною сумісністю з полімерною матрицею [8].

Матеріали та методи випробувань. Щоб одержати полімерсилікатні матеріали, використовували водний розчин натрієвого рідкого скла (Na-PC) з концентрацією 1 mol/l та модулем $n = 2,8$. Як полімерні модифікатори слугували полівініловий спирт (ПВС) 16/1 (ВО “Азот”) і полівінілпіролідон (ПВП) високої очистки з молекулярною масою 28 000 (AppliChem GmbH). Хлориди металів (Cu, Co, Ba, Zn, Ni) використовували марки ч.д.а, а ненасичену поліестерну смолу – марки Estromal 11.LM-02. Тверднення поліестерної смоли та композицій на її основі здійснювали за кімнатної температури у присутності пришвидшувача – кобальту нафтенату та ініціатора – пероксиду метилетилкетону.

Для одержання полімерсилікатних наповнювачів (ПСН) попередньо готували розчини ПВП у Na-PC хлоридами металу, а також розчини хлоридів металів з розчиненим у них ПВС, до яких додавали Na-PC. Концентрацію ПВС та ПВП змінювали в діапазоні 0...0,4 base-mol/l. Одержаний осад фільтрували, вакуумували та ретельно промивали дистильованою водою для видалення іонів Cl^- та Na^+ , потім сушили у вакуум-сушарці при 80...90°C.

Вміст ПВС та ПВП визначали у фільтратах забарвлених розчинів їх комплексів з йодом на фотоколориметрі КФК-2 МП. Інфрачервоні (ІЧ) спектроскопічні дослідження виконували на спектрографі SPECORD 70, спектри пропускання одержаних композитів досліджували в інтервалі 400...4000 cm^{-1} . Сканувальну електронну мікроскопію (СЕМ) та елементний аналіз одержаних матеріалів проводили на растровому електронному мікроскопі РЕМ-106И, використовуючи зразки з мідним напиленням. Елементний склад визначали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії із використанням детектора EDAX. Поверхневі характеристики ПСН встановлювали на основі їх сорбційних властивостей відносно метиленового синього.

В'язкість поліестерних композицій визначали на приладі Rheomat-30 у коаксіальній вимірювальній комірці за сталої швидкості зсуву 28,5 s^{-1} . Поверхневу твердість зразків за кінцею точкою текучості знаходили на консистометрі Хепплера при 293 K, вдавлюючи в зразок полімеру сталевий конус з кутом загострення 58°08' під навантаженням 5,0 kg упродовж 60 s. Визначали твердість покриву за маятниковим приладом, згідно з ISO 1522-73.

Міцність адгезійних з'єднань поліестерного композита до металевго субстрату (Ст.3) досліджували за “методом грибків”, вимірюючи руйнівне напруження під час рівномірного відривання пари з'єднаних зразків, згідно з ГОСТ 14760-69, на розривній машині Р-5 за швидкості навантаження 10 N/s.

Абсолютне значення міцності адгезійних з'єднань (МПа) визначали за формулою

$$\sigma_a = F / S,$$

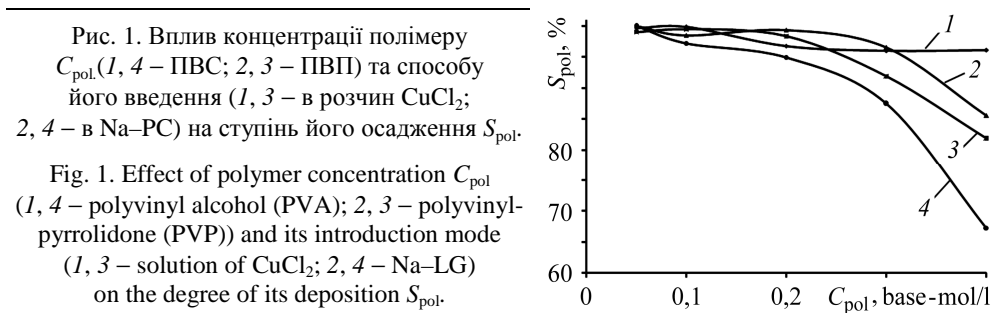
де F – навантаження, за якого руйнувалось з'єднання; S – площа з'єднання.

Результати досліджень та їх обговорення. Для одержання дрібнодисперсних ПСН з розміром частинок 50...200 nm і рівномірно розподіленим модифікатором необхідно, щоб концентрація водних розчинів Na-PC та хлориду металу становила 10...15 mass.%, а співвідношення $MeCl_x/Na-PC$ [mol]/[mol] було в діапазоні 0,8...1. Водночас для ефективного модифікування силікатних матеріалів розчинити ПВП потрібно у розчині Na-PC, а ПВС – у розчині хлориду металу [9].

Під час одержання металовмісних полімерсилікатних матеріалів виявили, що введення полімерного модифікатора в реакційне середовище, незалежно від природи осаджувача (CuCl_2 , CoCl_2 , ZnCl_2 , NiCl_2), сприяє підвищенню ефективності одержання полімерсилікатного матеріалу, за винятком BaCl_2 . Така відмінність, насамперед, виникла через можливість утворення розчинного $\text{Ba}(\text{OH})_2$ у реакційному середовищі та стеричними перешкодами, що зумовлено більшим розміром катіона Ba^{2+} .

Очевидно, в досліджуваних системах під час утворення полімерсилікатного матеріалу відбуваються два типи процесів: 1) утворення силікатних зародків за участі силосанових зв'язків і катіонів металу; 2) взаємодія завдяки водневим зв'язкам силікатних утворень між собою та з макромолекулами ПВП і ПВС, тобто між функційними групами полімерів і силанольними та силосановими поверхневими групами сусідніх зародків.

Активну участь полімерного модифікатора в перерозподілі міжмолекулярних взаємодій між компонентами реакційного середовища під час одержання металовмісних ПСН підтверджують фотокolorиметричні дослідження фільтратів модифікованих матеріалів, на підставі яких визначено ступінь осадження полімеру S_{pol} у ПСН залежно від способу його введення та вмісту в реакційному середовищі (рис. 1).



Встановлено, що ПВП повніше осаджується за попереднього розчинення в Na-PC . Така особливість, очевидно, зумовлена різним характером міжмолекулярних взаємодій у системах PVP-Na-PC та PVP-сіль металу . На відміну від ПВП, ПВС повніше осаджується, коли він попередньо розчинений у розчині CuCl_2 , що пов'язано з присутністю у Na-PC вільних іонів OH^- , які частково гідролізують ацетатні групи ПВС і, як наслідок, знижують його розчинність у реакційному середовищі. При цьому частина макромолекул ПВС осаджується у вигляді вкраплених включень і меншою мірою беруть участь у модифікуванні силікатних утворень.

За допомогою ІЧ спектроскопічних досліджень металовмісних ПСН виявили зміщення характеристичних смуг поглинання, які зумовлені валентними асиметричними, симетричними та деформаційними коливаннями Si-O зв'язків у діапазоні $1100 \dots 900 \text{ cm}^{-1}$ та коливаннями зв'язків O-Si-O в діапазоні $800 \dots 600 \text{ cm}^{-1}$. Такі зміщення, швидше за все, спричинені фізичними взаємодіями функційних груп полімерних модифікаторів з поверхневими групами силіцій-оксигенового каркасу. Також необхідно відзначити наявність інтенсивних смуг в області $3200 \dots 3600 \text{ cm}^{-1}$, які відповідають валентним коливанням гідроксильної групи та зумовлені, для немодифікованих силікатних утворень, гідратними оболонками капілярної вологи. Водночас для модифікованих силікатних утворень таких коливань не спостерігали, що, очевидно, є наслідком підвищення гідрофобності силіцій-оксигенового каркасу внаслідок модифікування.

На основі елементного аналізу та сорбційних досліджень одержаних матеріалів встановили взаємозв'язок між методом їх одержання, структурою та по-

верхневими характеристиками (кількістю активних центрів q_a та питомою площею активної поверхні S_a) (табл. 1).

Таблиця 1. Елементний склад і поверхневі характеристики одержаних металовмісних полімерсилікатних матеріалів

Компоненти реакційного середовища		Вміст елемента в композиті, at. %			Співвідношення елементів		$q_a, 10^{-4}$ mol/g	$S_a,$ m ² /g
Осаджувач	Модифікатор	O	Si	Me	Me/Si-O	O/Si		
CuCl ₂	–	57,95	27,3	14,75	0,17	2,12	1,42	73,59
	ПВП	67,30	17,25	15,45	0,18	3,90	1,22	63,21
	ПВС	65,64	25,28	9,08	0,09	2,59	1,33	68,91
CoCl ₂	–	54,08	18,77	27,15	0,37	2,83	1,49	77,58
	ПВП	76,26	19,63	4,11	0,04	3,88	1,46	75,93
ZnCl ₂	–	57,20	28,09	14,71	0,17	2,03	1,45	75,46

Виявили збільшення атомного співвідношення оксисену до силіцію в модифікованих ПВП і ПВС матеріалах, що свідчить про перехід від тривимірних каркасних до двовимірних – ланцюгових, стрічкових або шаруватих силікатів, що, очевидно, пов'язано із взаємодією ПВП та ПВС зі силікатними ланцюгами на стадії їх зародження та росту. Водночас використання модифікаторів призводить переважно до зменшення вмісту атомів металу в композиті.

Найбільший вміст металу в композиті спостерігали для систем, в яких осаджувачем виступав CoCl₂. Це, очевидно, пов'язано з особливостями взаємодії катіона Co²⁺ зі силікатними зародками на початковій стадії їх формування. Встановлено, що використання полімерних модифікаторів призводить до зменшення питомої площі активної поверхні та кількості активних центрів на ній. Це відбувається через блокування активних груп поверхні силікатних утворень внаслідок взаємодії з функційними групами полімерного модифікатора.

Вплив природи модифікатора на закономірності формування силікатних утворень підтверджений СЕМ дослідженнями модифікованих металовмісних силікатних матеріалів, результати яких наведені на рис. 2.

Як бачимо, введення модифікатора призводить до формування силікатних утворень з одноріднішими частинками як за формою, так і за розміром. При цьому за використання ПВС частинки є монолітнішими, ніж за ПВП, що, очевидно, пов'язано з особливостями конформаційних характеристик макромолекул і, відповідно, характером взаємодій з силікатними утвореннями. Водночас за фізичної суміші ПВП і Cu-вмісних силікатних утворень (адсорбційного модифікування) спостерігали значно більшу дисперсність частинок і наявність великих монолітних частинок неправильної форми. Необхідно відзначити, що одержані ПСН є агломератами з частинок розміром 50...200 nm.

Одержані ПСН завдяки підвищеній технологічній сумісності з термо- та реактопластами можна ефективно використовувати як наповнювачі-модифікатори композитів, зокрема і поліестерних. Тому доцільно вивчити вплив силікатних наповнювачів, модифікованих ПВС, на фізико-механічні та теплофізичні властивості поліестерних композитів.

На модифікування поліестерних матеріалів суттєвий вплив мають технологічні параметри формування композицій (тривалість тверднення, температура), природа та вміст силікатних наповнювачів. Ці чинники значною мірою визначатимуть такі їхні фізико-механічні властивості, як поверхнева твердість, твердість за маятником, пружність, міцність адгезійних з'єднань.

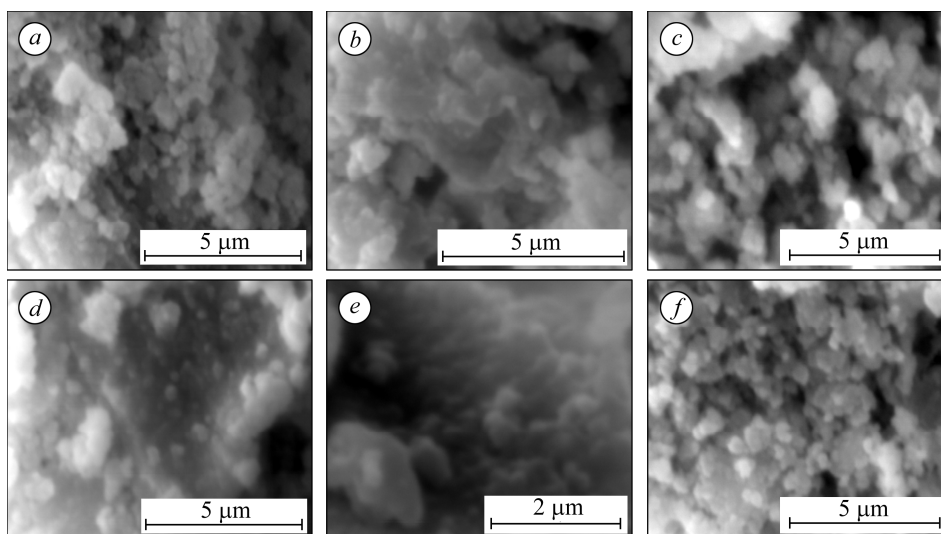


Рис. 2. СЕМ силікатних утворень (*a-d* – Cu-вмісних; *e, f* – Co-вмісних) з різною природою модифікатора: *a, e* – без модифікатора; *b* – модифікатор ПВС; *c, f* – модифікатор ПВП; *d* – фізична суміш ПВП- та Cu-вмісного силікатного утворення.

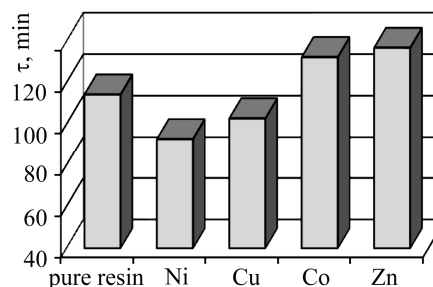
Fig. 2. SEM pictures of silicate formations (*a-d* – Cu-containing; *e, f* – Co-containing) with different nature of a modifier: *a, e* – without modifier; *b* – PVA modifier; *c, f* – PVP modifier; *d* – physical mixture of PVP- and Cu-containing silicate formation.

Встановлено (рис. 3), що введення в реакційне середовище Ni- і Cu-вмісних ПСН призводить до пришвидшення тверднення поліестерної композиції, а введення Zn- і Co-вмісних ПСН – до протилежного ефекту.

Очевидно, це зумовлено як різною активністю металів щодо впливу на окремі стадії тверднення смоли, особливо на стадію активування, так і різною природою функційних поверхнево-активних груп дрібнодисперсних металовмісних ПСН.

Рис. 3. Вплив природи металовмісних ПСН на час досягнення в'язкості 40 Pa·s поліестерних композицій під час їх тверднення.

Fig. 3. Effect of metal-containing polymer-silicate fillers at the time of achieving a viscosity of 40 Pa·s of polyester compositions during their hardening.



Утворення просторового полімеру супроводжується значною усадкою та виникненням структурних неоднорідностей, які, натомість, зумовлюють появу залишкових напружень у матриці композита та впливають на її міцність [10].

Введення до складу поліестерної композиції металовмісних ПСН дає змогу впливати на структурування зв'язуючого завдяки формуванню граничного шару з меншим ступенем структурування, а також понижувати значення технологічної усадки та направлено регулювати комплекс експлуатаційних і технологічних характеристик.

Поряд з технологічними параметрами тверднення на зміну теплофізичних і фізико-механічних властивостей наповнених модифікованих композитів суттєво впливатимуть також природа і вміст наповнювача. Введення Ni-, Co-, Ba-, та Cu-вмісних полімерсилікатних утворень у поліестерну композицію призводить до збільшення поверхневої твердості (табл. 2).

Проте за введення Zn-вмісних полімерсилікатних утворень спостерігали протилежний ефект – поверхнева твердість дещо зменшується. Такі встановлені особливості, очевидно, зумовлені різним характером впливу залежно від природи катіона металовмісного ПСН на структурування полімерної матриці, що призводить до утворення поліестерної сітки з різним ступенем структурування та різною міжвузловою молекулярною масою.

Таблиця 2. Вплив металовмісних ПСН і термооброблення (ТО) на фізико-механічні властивості поліестерних матеріалів та міцність адгезійних з'єднань

Металовмісні ПСН	Твердість за маятником		Поверхнева твердість, МПа	Міцність адгезійних з'єднань, МПа
	без ТО	з ТО		
–	0,643	0,726	359,7	28,7
Ni	0,555	0,701	403,7	26,0
Zn	0,523	0,727	351,3	29,4
Co	0,656	0,767	375,2	32,0
Ba	0,741	–	436,4	31,8
Cu	0,717	–	446,1	32,6

Оскільки матеріали на основі ненасичених поліестерних смол широко використовують як заливні та просочувальні смоли, клеї та плівкотвірні, то доцільно визначити міцність адгезійних з'єднань модифікованих поліестерних композицій з металевою поверхнею. Порівнюючи між собою поліестерні композиції, до складу яких входить металовмісний ПСН, бачимо, що найвищі показники адгезійної міцності покриттів (табл. 2) забезпечують композиції на основі Cu-вмісних ПСН.

ВИСНОВКИ

Виявлено вплив природи та концентрації полімерних модифікаторів – ПВС і ПВП – та способу їх введення в реакційне середовище на одержання металовмісних полімерсилікатних матеріалів, їхні морфологію та властивості. Встановлено, що введення полімерних модифікаторів сприяє переходу від тривимірних каркасних силікатних утворень до двовимірних – ланцюгових, стрічкових або шаруватих, а також призводить до зменшення питомої площі активної поверхні та кількості активних центрів на ній. На підставі ІЧ спектроскопічних досліджень підтверджено зміщення характеристичних смуг поглинання силікатних матеріалів, які спричинені фізичними взаємодіями функційних груп полімерних модифікаторів з поверхневими групами силіцій-оксигенового каркасу. Одержані ПСН складаються із агломератних частинок розміром 50...200 nm. Zn-, Co-вмісні ПСН призводять до сповільнення тверднення ненасичених поліестерних олігомерів, а Ni-, Cu-вмісні – до пришвидшення. Введення Ni-, Co-, Ba-, та Cu-вмісних полімерсилікатних утворень у поліестерну композицію підвищує поверхневу твердість на 15...85 МПа.

РЕЗЮМЕ. Установлено влияние природы, концентрации и способа введения полимерного модификатора и осадителя на получения полимерсилкатного материала. Исследованы морфологические особенности металлосодержащих полимерсилкатных композиций и их влияние на физико-химические закономерности твердения и свойства модифицированных материалов на основе ненасыщенных полиэфирных смол. Установлено, что на модификацию полиэфирных материалов значительно влияют природа и содержание силикатных наполнителей, которые определяют физико-механические свойства (поверхностную твердость, прочность адгезионных соединений).

SUMMARY. The influence of nature, concentration and mode of introduction of polymer modifier and precipitant on the physicochemical process of obtaining polymer-silicate material has been investigated. Morphological features of the obtained polymer-silicate metal containing composites and their impact on physicochemical regularities of hardening and properties of the modified materials based on unsaturated polyester resins are investigated. The significant impact of nature and content of the modified silicate fillers on polyester materials modification that determine the physicomechanical properties (surface hardness, strength of adhesive joints) have been investigated.

1. *Бабаевский П. Г.* Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справ. пос. / Под ред. П. Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
2. *Экспериментальные* исследования деформирования и разрушения зернистых композитов на основе полиэфирных смол / Д. Е. Бессонов, А. Ю. Ершова, Ю. П. Зезин, М. И. Мартиросов, Л. Н. Рабинский // *Механика композиционных материалов и конструкций.* – 2008. – **14**, № 1. – С. 111–125.
3. *Бородина И. А., Козик В. В., Борило Л. П.* Влияние природных силикатов на отверждение ненасыщенных полиэфирных смол // *Известия Томского политехн. ун-та.* – 2005. – **308**, № 3. – С. 118–122.
4. *Липатов Ю. С.* Физико-химические основы наполнения полимеров. – М.: Химия, 1991. – 259 с.
5. *Billingham J., Breen C., and Yarwood J.* Adsorption of polyamine, polyacrylic acid and polyethylene glycol on montmorillonite: an in situ study using // *Spectroscopy letters.* – 1997. – **14**. – P. 19–34.
6. *Mittal V.* Polymer nanocomposites: advances in filler surface modification technique // *Nova science publishers.* – 2009. – 216 p.
7. *Масюк А. С., Самойлюк Д. С., Левицький В. Є.* Фізико-хімічні закономірності модифікування водорозчинних силікатів полівінілпіролідом // *Хімічна промисловість України.* – 2014. – № 5 (124). – С. 21–25.
8. *Ганчо А. В., Масюк А. С., Левицький В. Є.* Структура і властивості композитів на основі поліпропілену та полімер-силікатного модифікатора // *Східноєвропейський журнал передових технологій.* – 2011. – № 5/6 (53). – С. 54–57.
9. *Масюк А. С., Левицький В. Є.* Закономірності одержання полімер-силікатних композитів з водорозчинних силікатів та полімерів // *Східноєвропейський журнал передових технологій.* – 2014. – № 6/6 (72). – С. 29–33.
10. *Батаев А. А.* Композиционные материалы: строение, получение, применение. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. – 384 с.

Одержано 16.06.2015