

О.В. Суберляк, А.М. Шибанова, Л.І. Челядин, Ю.Я. Мельник
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

АКТИВАЦІЙНЕ НАПОВНЕННЯ НЕНАСИЧЕНИХ ПОЛІЕСТЕРНИХ СМОЛ

© Суберляк О.В., Шибанова А.М., Челядин Л.І., Мельник Ю.Я., 2014

Встановлено вплив дисперсного поверхнево модифікованого оксиду титану (IV) на умови тверднення ненасичених поліестерних смол та властивості композитів. Встановлено режими тверднення поліестерних смол і виявлено активаційну роль наповнювача на формування композитів з покращеними експлуатаційними характеристиками.

Ключові слова: ненасичені поліестерні смоли, наповнення, модифікований оксид титану (IV).

The influence of dispersed surface modified titanium oxide (IV) on the conditions of confirmation of unsaturated polyester resins and properties of composites was ascertained. The regimes of confirmation of polyester resins and detected activation role of filler for forming the composites with improved operational characteristics were determined.

Key words: unsaturated polyester resins, filling, modified titanium oxide (IV).

Постановка проблеми і її зв'язок з науковими завданнями. Сучасним напрямком розвитку композиційних полімерних смол є створення технологій, які дають змогу вирішити проблему одержання наповнених матеріалів з рівнем наперед заданих властивостей. Полімерні композиційні матеріали є одним з найважливіших і широко використовуваних класів сучасних конструкційних матеріалів. На основі одного полімеру можна створити велику кількість різних композитів. Їх різноманітність визначається хімічною природою, розмірами, формою і кількістю дисперсної фази, а також характером взаємодії фаз на межі розділу. Можливості створення композитів фактично невичерпні, оскільки велика кількість поєднань, які можна зробити з величезної кількості компонентів, придатних для їх отримання. Причому цю кількість поєднань потрібно ще помножити на кількість різних структур компонентів, які можна отримати, керуючи їх формуванням, зміною технології виготовлення матеріалів. Тому неважко уявити, що і властивості різних композиційних матеріалів змінюються залежно від їхнього складу та структури у широких межах, що дає змогу конструювати матеріали з урахуванням завдань, що виконуються.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Неперервною фазою у композиті є полімерна матриця (зв'язне), яку наповнюють частинками різної форми і дисперсності (субстратом). Ненасичені поліестери – терморективні олігомери, що знаходять широке застосування як зв'язне для композиційних матеріалів, армованих пластиків, а також заливочних і просочувальних смол, клеїв і плівкотвірних [1]. Вони вигідно відрізняються від інших терморективних полімерів тим, що мають невисоку в'язкість і здатні тверднути за кімнатної температури без виділення побічних продуктів. Завдяки можливості одержання широкого асортименту матеріалів, доступності і низькій вартості ненасичені поліестери успішно використовуються для виготовлення декоративних оздоблювальних матеріалів і виробів конструкційного призначення. Композиції та матеріали на основі ненасичених поліестерних смол характеризуються унікальними експлуатаційними властивостями і невичерпними можливостями їх модифікації. Загалом поліестерні смоли є доволі універсальним матеріалом, спектр застосування якого постійно розширюється. Однак зростаючі вимоги з боку споживачів і сучасний

розвиток техніки зумовлюють необхідність створення на основі поліестерних олігомерів композиційних систем, які б давали змогу отримувати вироби з покращеними характеристиками.

Наповнювачі поряд з полімерними зв'язними є найважливішим елементом полімерних композиційних матеріалів (ПКМ). Функції наповнювачів у ПКМ доволі різноманітні – від формування комплексу механічних властивостей до надання матеріалу різноманітних спеціальних властивостей. Тому як наповнювачі в ПКМ використовуються різноманітні речовини і матеріали, вміст яких також може змінюватися у широких межах. Дисперсні наповнювачі – найпоширеніший тип наповнювачів ПКМ. До найважливіших вимог, які висуваються до дисперсних наповнювачів, належать здатність суміщатися з полімерним зв'язним або диспергуватися у ньому, добра змочуваність, відсутність здатності до агломерації частинок тощо [2]. Крім того, тип зв'язного висуває також визначені вимоги до наповнювачів, зокрема, у випадку термореактивних пластмас наповнювачі можуть спричиняти каталітичну дію на процес тверднення зв'язного. Для покращення змочуваності наповнювача полімерним зв'язним, покращення адгезії, зниження здатності до агломерації поверхню порошкоподібних наповнювачів спеціально обробляють або модифікують. Покращенню адгезії на поверхні розділу “наповнювач – полімер” можуть сприяти також реакційноздатні функціональні групи, які є у наповнювачі або спеціально сформовані [2, 3].

Ненасичені поліестери добре суміщаються з сипкими наповнювачами різноманітної природи, пігментами, пластифікаторами та іншими додатками [1]. Вид наповнювача за інших рівних умов спричиняє значний вплив на міцність поліестерних композицій. Введення в поліестерні смоли дисперсних (порошкоподібних) наповнювачів приводить до зниження усадження і екзотермічного ефекту тверднення, здешевлення композиції, а інколи надає їм спеціальних властивостей, зокрема, теплопровідності, водо- і вогнестійкості тощо [1].

Відомо, що під час додавання різних модифікувальних додатків до поліестерних смол, відбувається зміна технологічних властивостей композиції [1]. До наповнювачів для поліестерних композитів висуваються такі вимоги, як визначена дисперсність, світлі тони, водо- і хімічна стійкість, чистота продукту. Для створення композитів для виготовлення декоративних пластиків перспективним є використання пігментних наповнювачів [2, 3]. Сучасні пігменти є дрібнодисперсними, діаметром від 1 до 10 мкм, неорганічними частинками сферичної або голчастої форми. Однак ефективно працюють лише верхні шари пігментів і неефективно використовуються дорогі пігментні компоненти полімерних композиційних матеріалів [4]. Оксиди металів широко використовують як наповнювачі для створення композиційних матеріалів на основі термореактивних смол. При наповненні поліестерної смоли нанопорошком TiO_2 знижується її температура та час тверднення, підвищується реакційна здатність [5]. Поверхнева модифікація TiO_2 фосфатними сполуками дала можливість отримати композиційні матеріали з покращеними характеристиками, зокрема високоефективні антикорозійні ґрунтувальні епоксидні покриття [6]. Крім того, використання пігментних наповнювачів на основі модифікованого оксиду титану дає змогу отримувати полімерні композиційні матеріали з білого кольору та світлих тонів.

Мета роботи – дослідити вплив технологічних параметрів і кількості поверхнево модифікованого оксиду титану (IV) на процес формування композиційних матеріалів на основі ненасичених поліестерних смол. Встановити технологічні умови тверднення композицій і вивчити вплив наповнення на експлуатаційні характеристики одержаних композитів.

Експериментальна частина. Для досліджень використовували ненасичені поліестерні смоли різної в'язкості таких марок: смола ПН-1 загального призначення (згідно з ГОСТ 27952-88) вітчизняного виробництва, а також поліестерні смоли торгової марки “Estromal” (Польща): 103E (зі зниженою в'язкістю) і 103E-01, які призначені для виготовлення декоративних пластиків світлих тонів. Для наповнення поліестерних смол були одержані функціоналізовані дисперсні полімер-неорганічні композити на основі оксиду титану (IV), поверхнево модифікованого кополі(ВП-пр-стирол) [7], які характеризуються підвищеною адсорбційною здатністю і можливістю забарвлення у широку гаму світлих тонів.

Тверднення поліестерних смол проводили у присутності прискорювача пероксиду метилетилкетону у диметилфталаті (МЕКР) та ініціатора нафтенату кобальту (НК). Співвідношення компонентів композиції поліестерна смола, МЕКР, НК становили 4:0,08:0,016 % мас. відповідно.

Термомеханічний аналіз проводили на консистометрі Хеплера, використовуючи зразки досліджуваних композитів у вигляді таблеток завтовшки 4–5 мм. Вимірювання деформації від температури проводили через кожні 2° за допомогою штока площею 23,7 мм² під час його навантаження 1,0 кг. Швидкість нагрівання становила ~ 1 К/хв. Деформацію зразків ε (у %) розраховували за формулою

$$e = \frac{\Delta l}{h} \cdot 100 \% = \frac{l - l_0}{h} \cdot 100 \%,$$

де l_0 – покази індикатора без навантаження (перед опусканням штока), мм; l – покази індикатора після 10 с витримки під навантаженням, мм; h – висота таблетки, мм.

Поверхневу твердість досліджуваних композитів визначали за кінчною точкою текучості на консистометрі Хеплера, використовуючи індентор у вигляді сталевого конуса з кутом загострення 580 08' під вантажем 5,0 кг впродовж 60 с. Поверхневу твердість F (у Н/м²) розраховували за формулою

$$F = \frac{4 \cdot G}{p \cdot S^2},$$

де G – навантаження, Н; S – глибина проникнення, мм.

Термостійкість композитів визначали за стандартною методикою (згідно з ГОСТ 15088-83) на консистометрі Хеплера.

ІЧ- спектри затверділих ненасичених поліестерних смол знімали на спектрографі “Specord-80” у діапазоні частот 400–4000 см⁻¹ згідно з методикою [8]. Математичну обробку спектрів проводили, використовуючи комп’ютерну програму Microsoft Excel версії XP.

Результати досліджень та їх обговорення. Проведені дослідження впливу дисперсного модифікованого TiO₂ на поверхневу твердість, теплостійкість за Віка синтезованих композитів на основі досліджуваних смол, затверділих за температури 20 °С протягом 24 год. Встановлено, що за збільшення концентрації з 2 до 5 % мас. TiO₂, модифікованого кополі(ВП-пр-стирол) із вмістом ланок ПВП 3,5 % мас. відбувається зменшення теплостійкості за Віка композитів, що особливо проявляється для смоли ПН-1. Такі зміни можна пояснити тим, що у цих умовах не досягається повне затверднення смоли ПН-1.

На основі проведених ІЧ- спектральних досліджень підтверджена доцільність затверднення ненасичених поліестерних смол ПН-1 і 103Е, наповнених поверхнево модифікованим TiO₂ за ступеневим режимом підвищення температури. За підвищення температури з 20 до 80 °С протягом 6 год відбувається дозатверднення композитів, що супроводжується зменшенням деформаційних коливань С-Н груп подвійних зв’язків (табл. 1).

Таблиця 1

Відносні інтенсивності смуг поглинання С-Н груп подвійних зв’язків поліестерних смол ПН-1 і 103Е, наповнених модифікованим TiO₂ (5% мас.), затверднених за різними режимами

| Смола | Відносна інтенсивність, $I_a = I_{C-H} / I_{C=O}$ | |
|---------------|---|--|
| | затверднення за температури 20 °С | затверднення за ступеневого підвищення температури |
| ПН-1 | 0,3 | 0,2 |
| Estromal 103Е | 0,34 | 0,33 |

Частота деформаційних коливань $\nu_{C-H} = 730-665 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{C=O} = 1800-1670 \text{ см}^{-1}$.

На основі встановлених залежностей ми запропонували такий ступеневий режим затверднення для поліестерних смол ПН-1, 103Е і 103Е-01: спочатку впродовж 24 год затверднення

проводиться за температури 20 °С, після цього 3 год – за 65 °С і 3 год – за 80 °С. За цих умов відбувається підвищення поверхневої твердості та теплостійкості за Віка композитів (рис. 1).

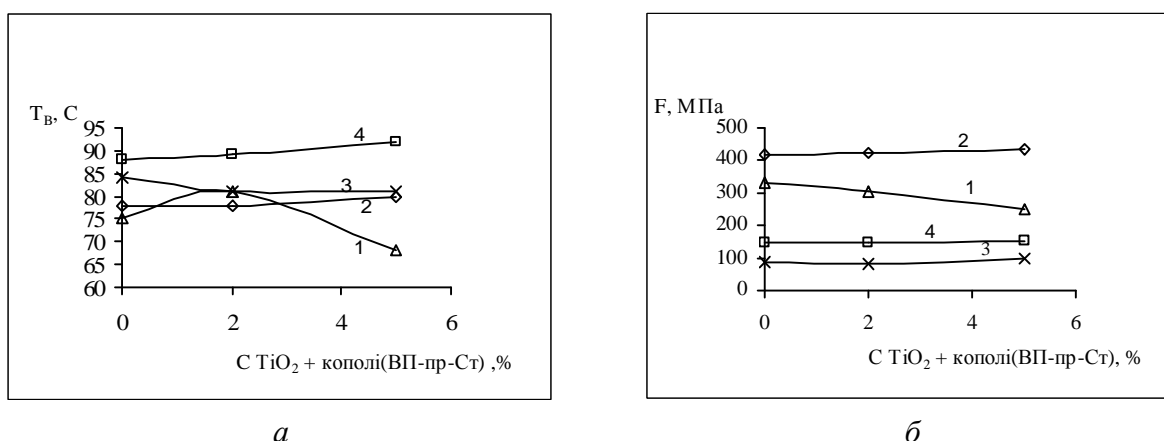


Рис. 1. Залежність теплостійкості за Віка (а) та поверхневої твердості (б) композитів на основі поліестерних смол, від вмісту модифікованого TiO₂, затверднених у різних умовах: 1, 2 – 103Е; 3, 4 – ПН-1; 1, 3 – затверділі за кімнатної температури; 2, 4 – затверділі за ступеневим режимом

Наявність залишкового мономеру впливає і на характер термомеханічних кривих (рис. 2), з яких бачимо, що за температури, вище від температури розм'якшення, спостерігається зменшення деформації як результат додаткового затверднення.

Для смоли 103Е-01, наповненої 5 % мас. TiO₂, який модифікований кополі(ВП-пр-стирол) з вмістом ланок ПВП 3,5 % мас., затверділої за температури 20 °С, відбувається зростання значень високоеластичної деформації (рис. 2, а) і незначне зниження (на 3 °С) температури склування. Це можна пояснити тим, що розбавлення наповнювачем смоли внаслідок меншої кількості мономеру (стиролу) у цій смолі у загальній масі через адсорбцію на наповнювачі в об'ємі зв'язного утворюється сітка меншого ступеня зшивання.

Для наповненої поліестерної смоли ПН-1, затверділої за температури 20 °С, значення високоеластичної деформації відчутно зменшуються та зростає температура склування на 5 °С. Для поліестерної смоли ПН-1, наповненої модифікованим TiO₂ в кількості 5 % мас., затвердіння якої здійснювалось за стадійним режимом підвищення температури, значення високоеластичної деформації у широкому інтервалі температур зменшуються, при цьому зростає температура склування на 9 °С (рис. 2, б).

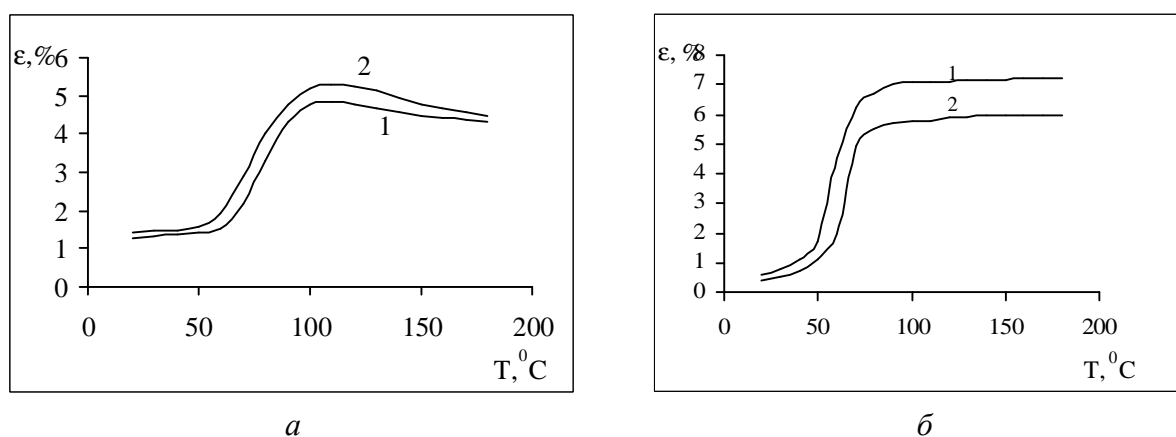


Рис. 2. Термомеханічні криві композитів на основі поліестерних смол: а – 103Е-01, затверділа за температури 20 °С; б – ПН-1, затверділа за ступеневого підвищення температури; 1 – без наповнювача; 2 – містить 5 % мас. TiO₂, модифікованого кополі(ВП-пр-стирол) із вмістом ланок ПВП 3,5 % мас.

Для підтвердження ефективності затверднення за ступеневим температурним режимом поліестерних смол, наповнених поверхнево модифікованим оксидом титану (IV), були проведені диференційно-термічні (ДТА) і термогравіметричні (ТГ) [9], результати яких наведені у табл. 2. Свідченням додаткового затверднення смоли ПН-1 за ступеневого підвищення температури від 20 до 80 °С спостерігається зростання термостійкості на 20 °С і вищі значення температурного інтервалу розм'якшення композитів на основі цієї смоли, порівняно зі зразками, затверділими за температури 20 °С.

Таблиця 2

Температурні характеристики затверділих ступеневим підвищенням температури ненасичених поліестерних смол ПН-1, 103Е 01 і 103Е за результатами ДТА і ТГ

| Склад | Температурний інтервал розм'якшення, °С | Термостійкість (температура втрати маси 2 %), °С |
|---|---|--|
| ПН-1 | 75-150 | 200 |
| ПН-1 + 5 % мас. TiO ₂ | 80-155 / 30-140* | 200 / 180* |
| Estromal 103Е | 45-150 | 175 |
| Estromal 103Е + 5 % мас. TiO ₂ | 45-155 | 190 |
| Estromal 103Е-01 | 70-170 | 195 |
| Estromal 103Е-01+ 5 % мас. TiO ₂ | 60-175 | 185 |

* Температурні характеристики, отримані для смоли ПН-1, затверділої за температури 20 °С.

Температурний інтервал розм'якшення наповненого зразка смоли ПН-1 порівняно із затверділим зразком ненаповненої смоли зміщений в область вищих температур. За результатами термолізу можна зробити висновок, що обидва зразки смоли ПН-1 мають однакову термостійкість (табл. 2). Наповнення затверділої поліестерної смоли 103Е 01 не супроводжується підвищенням температурних характеристик композиту, а наповнення смоли 103Е сприяє підвищенню її термостійкості на 15 °С.

Отже, під час затверднення поліестерних смол ПН-1, 103Е, 103Е-01, наповнених поверхнево модифікованим дисперсним TiO₂ за ступеневого підвищення температури від 20 до 80 °С, відбувається підвищення температури склування, поверхневої твердості та теплостійкості за Віка синтезованих композитів.

Висновки. Отже, дослідженнями встановлено активаційний вплив дисперсного наповнювача на основі оксиду титану (IV), поверхнево модифікованого кополі(ВП-пр-стирол) на умови затверднення, та фізико-механічні і теплофізичні властивості ненасичених поліестерних смол ПН-1, Estromal 103Е та 103Е-01. Встановлено, що одержані композити характеризуються підвищеними експлуатаційними характеристиками, зокрема поверхневою твердістю та теплостійкістю, а також придатні для виготовлення декоративних пластиків широкої гами світлих тонів.

1. Седов Л.Н., Михайлова З.В. *Ненасыщенные полиэферы*. – М.: Химия, 1977. – 232 с.
2. *Наполнители для полимерных композиционных материалов: справ. пособ. / пер. с англ.; под ред. П.Г. Бабаевского*. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
3. *Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособ. / М.Л. Кербер, В. М. и др.; под ред. А. А. Берлина*. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
4. Blustein G., Deyo M.C., Romagnoli R., del Amo B. *Three generations of inorganic phosphates in solvent and water-borne paints: A synergism case. Applied Surface Science*. – 2005. – Vol. 252 – P. 1386–1397.
5. *Характеристика отверждения ненасыщенной полиэфирной смолы, модифицированной нанометрическим TiO₂ порошком / [Song Ji-ru, Shen Zhi-gang, Chen Jian-feng]*. – *Polym Mater. Sci. Technol. Eng.* – 2004. – V.20, №3. – P.126–128.
6. Гуменецкий Т.В., Зинь І.М., Ратушина М.Б., Білий Л.М. *Особенности захисної дії поверхнево модифікованого діоксиду титану в*

епоксидному покритті на вуглецевій сталі // Вісник НУ "Львівська політехніка". – 2007. – № 590. – С. 376–381. 7. Пат. 80518 Україна, МПК С 09 С 1/36, С 09 С 3/00. Спосіб модифікації двооксиду титану / Суберляк О.В., Левицький В.Є., Шибанова А.М.; заявл. 02.01.2008; опубл. 26.05.2008, Бюл. № 10. 8. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 327 с. 9. Шибанова А.М., Кочубей В.В., Суберляк О.В. Дериwатографiчнi дослiдження композитiв на основi полiестерних смол // Вісник НУ "Львівська політехніка". – 2010. – № 667. – С. 435–439.