

М. М. Ревяко, профессор; О. М. Касперович, ассистент; Н. Д. Горшарик, науч. сотрудник;
О. М. Заяц, ст. науч. сотрудник

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СМАЧИВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ОЛИГОМЕРОМ

The article dwells upon the energy parameters of polymer modifiers.

Защита от коррозии технологического и подъемно-транспортного оборудования, эксплуатирующегося в химически активных средах, является одной из важных проблем горнодобывающей промышленности. Решение данной проблемы требует создания и применения защитных покрытий, обладающих высокой адгезией к металлам, повышенными механическими характеристиками, коррозионной стойкостью и сопротивлением изнашиванию. В значительной степени этим условиям удовлетворяют полимерные композиционные материалы на основе оксидных олигомеров, содержащие модифицированный минеральный наполнитель.

В работе исследованы фурано-эпоксидные композиционные материалы, включающие связующее, отвердитель аминного типа, минеральный дисперсный наполнитель, поверхность которого модифицирована высокомолекулярными соединениями, отличающимися химической природой от полимерной матрицы.

В качестве полимерного связующего использован фурано-эпоксидный реакционно-способный олигомер ЭФС [1, 2], представляющий собой продукт термического совмещения фурфууролацетонного мономера ФАМ (ТУ 59-02-039-07-79) и эпоксиднодианового олигомера ЭД-20 (ГОСТ 10587-84). Совмещение компонентов фурано-эпоксидного олигомера проводили при температуре 328–338 К в течение 3–4 ч при интенсивном перемешивании в лабораторном смесителе. Содержание эпоксидианового олигомера в связующем варьировалось в пределах 20–70 мас. %. ЭФС – жидкость темно-коричневого цвета плотностью 1128–1150 кг/м³, вязкостью по ВЗ-4 39–420 с.

Отвердителем служил полиэтиленполиамин (ТУ 6-02-594-80) – темноокрашенная глицериноподобная жидкость плотностью 1000±0,5 кг/м³ при температуре 293 К, содержание титруемого азота составляет 30–36%. Содержание отвердителя в ПКМ 20–25 мас. %.

В качестве минеральных дисперсных наполнителей исследовали материалы, имеющие сходный химический состав, но отличающиеся структурными параметрами, структурно-механическими свойствами, удельной поверхностью.

Были изучены следующие минеральные наполнители:

– синтетический цеолит общей формулы $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,9\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ТУ 6-18-10-17-87), плотностью 2061 кг/м³, с размерами частиц 2–10 мкм;

– природный цеолит общей формулы $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (ТУ 113-12-103-87), плотностью 2308 кг/м³, с размерами частиц 10–20 мкм.

Удельная поверхность синтетического и природного цеолитов, определенная методом адсорбции инертных газов микропористыми твердыми телами, соответственно составляет 720–950 и 20,9 кг/м³.

Модификаторами поверхности дисперсных наполнителей выбраны высокомолекулярные соединения:

– сополимер этилена и винилацетата СЭВА (ТУ 6-05-1898-80), представляющий собой сополимерную дисперсию с содержанием сухого остатка не менее 50 мас. % и вязкостью по вискозиметру ВЗ-4 16 с, плотностью 950 кг/м³;

– полиэтиленоксид ПЭО (ФС 42-1242-79) – бесцветная воскоподобная масса плотностью 1150 кг/м³, хорошо растворимая в воде; молекулярная масса составляет 1400–1600;

– низкомолекулярный полиэтилен НМПЭ (ТУ 6-05-1837-82), отход производства полиэтилена высокого давления на Новополоцком ПО «Полимир» – светлый мазеподобный продукт с молекулярной массой 1500–2500, температурой каплепадения 327–332 К, плотностью 882 кг/м³;

– атактический полипропилен АПП (ТУ 6-05-131-2-78), который является побочным продуктом при производстве изотактического полипропилена на производственном объединении «Томский нефтехимический комбинат»; представляет собой каучукоподобный продукт серого цвета с температурой плавления 401 К, плотностью 850 кг/м³, обладает хорошей растворимостью в неполярных растворителях;

– хлорсульфированный полиэтилен ХСПЭ (ТУ 6-02-715-85) – каучукоподобный продукт серого цвета, полученный из полиэтилена низкой плотности (содержание хлора 27,2%, серы 1,3%); плотность 1114 кг/м³, хорошо растворим в толуоле и ксилоле.

Роль модификации поверхности наполнителя сводится к следующим функциям [3]:

– регулирование степени смачивания наполнителя связующим, что позволяет изменить характер взаимодействия между ними;

– трансформирование химической природы поверхности наполнителя, в результате чего изменяется его pH;

– создание эластичного демпфирующего промежуточного слоя, что приводит к снижению напряжений на границе раздела фаз, к рассеиванию энергии приложенного механического поля, к более полной релаксации внутренних напряжений, к расширению времени релаксации системы, в результате чего возрастает прочность композита в целом;

– изменение степени агрегации частиц в полимерной матрице и др.

Максимальная эффективность адсорбционной модификации поверхности наполнителей достигается при соблюдении трех условий [4]:

– образование прочной адгезионной связи на границе раздела фаз;

– близость молекулярных свойств наружной части адсорбционного слоя и слоя, прилегающего к поверхности раздела фаз (т. е. переходных слоев полимерной матрицы);

– оптимальная для каждого конкретного случая степень покрытия поверхности частиц наполнителя адсорбционным слоем модификатора.

Таким образом, хорошее смачивание поверхности модифицированных наполнителей жидким связующим является необходимым условием получения ПКМ с высокими физико-механическими характеристиками.

Предметом исследования являются энергетические параметры смачивания жидким и отвержденным связующим поверхности модификаторов.

Из-за сложности изучения смачивания непосредственно на поверхности наполнителя нами рассматривалась идеальная модель системы, когда на поверхности твердой непористой подложки (стеклянная пластина) адсорбируется тонким слоем определенной толщины полимерный модификатор.

Эксперимент показал, что толщина слоя исследованных модификаторов на поверхности наполнителя находилась в пределах $2,68-49,32 \cdot 10^{-9}$ м, что соответствует средним размерам агрегатов полимерных модификаторов в растворе.

Проведена оценка энергетических параметров смачивания поверхности НМПЭ, ХСПЭ, АПП, СЭВА и ПЭО фураноэпоксидным олигомером: работы адгезии, энергии смачивания, коэффициента растекания.

Изучено смачивание поверхности модификаторов фурано-эпоксидным олигомером ЭФС, содержащим 50 мас. % фурфуролацетонного

мономера ФАМ, 50 мас. % эпоксидианового олигомера марки ЭД-20. Отверждение ЭФС проводили полиэтиленполиамином (25 мас. %) в течение 48 ч при температуре 293 ± 2 К.

Определение краевого угла смачивания ЭФС поверхности полимерных модификаторов проводили с помощью метода «лежащей капли» [5]. На поверхность обезжиренных стеклянных пластинок наливом наносили раствор исследуемого полимерного модификатора. Растворитель – очищенный толуол. Адсорбционное равновесие достигается за 13–15 ч. Концентрация раствора 0,5–4,0 г на 100 мл раствора. После удаления растворителя на стеклянной поверхности образовывался равнотолщинный слой модификатора, на который с помощью алмазной иглы наносили 12–15 капель ЭФС. После установления равновесия капли проецировали на экран с помощью диапроектора, фиксируя при этом радиус и высоту капли (см. рисунок).

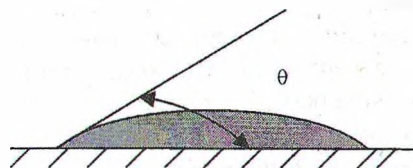


Рисунок. Смачивание твердой поверхности жидкостью

Капля жидкости, помещенная на поверхность твердого тела, может либо полностью растекаться, либо оставаться в виде капли той или иной формы. Угол между поверхностью твердого тела и касательной к контуру капли, проведенной через точку соприкосновения всех трех фаз (твердой, жидкой и газообразной), измеренный со стороны жидкости, называют краевым углом или углом смачивания. Полное смачивание – угол смачивания равен нулю, полное несмачивание – угол равен 180° . Между этими двумя крайними случаями наблюдается неполное смачивание. На рисунке показан случай, когда угол смачивания меньше 90° .

Краевой угол смачивания θ (град) рассчитывали по формуле

$$\theta = \arccos [(R^2 - H^2)/(R^2 + H^2)],$$

где R – радиус капли, мм;

H – диаметр капли, мм.

Далее был проведен расчет энергетических параметров смачивания.

Работа адгезии W_a (Н/м) (величина равновесной работы адгезии жидкости к твердому телу, которую надо затратить для разделения фаз) рассчитывалась из равенства Дюпре – Юнга

$$W_a = (1 + \cos\theta)\sigma,$$

где σ – поверхностное натяжение ЭФС, Н/м.

Энергия смачивания W_s (Н/м):

$$W_s = \sigma \cos\theta.$$

Коэффициент растекания по Гаркинсу S (Н/м):

$$S = W_a - W_k.$$

Энергия когезии W_k (Н/м) (работа, которую необходимо затратить, чтобы разорвать жидкость и создать две новые поверхности раздела с поверхностным натяжением σ), рассчитана по формуле [6]

$$W_k = 2\sigma.$$

Поверхностное натяжение ЭФС определяли по методу де Ноема [6].

Результаты измерения энергетических параметров смачивания поверхности исследованных полимерных модификаторов жидким и отвержденным ЭФС приведены в таблице.

Таблица

Энергетические параметры

Параметр	Модификатор поверхности наполнителя				
	НМПЭ	ХСПЭ	АПП	СЭВА	ПЭО
Критический угол смачивания жидким связующим, град	52,0	42,3	60,3	25,7	25,0
Критический угол смачивания отвержденным материалом, град	44,1	39,5	56,2	37,3	35,0
Работа адгезии, 10^3 Н/м	98,5	106,0	91,1	115,8	116,2
Энергия смачивания, 10^3 Н/м	37,5	45,1	30,2	54,9	55,2
Коэффициент растекания (по Гаркинсу), 10^3 Н/м	-23,4	-15,9	-30,8	-6,0	-5,7

Эксперимент показал, что смачивающая способность поверхности полимерных модификаторов убывает в ряду ПЭО – СЭВА – ХСПЭ – НМПЭ – АПП. Термодинамическая работа адгезии имеет максимальное значение в случае использования в качестве модификатора ПЭО – $116,2 \cdot 10^3$ Н/м, минимальное – для АПП – $9,1 \cdot 10^3$ Н/м.

Коэффициент растекания, характеризующий способность жидкости к растеканию, во всех рассмотренных случаях меньше нуля, т.е. не наблюдается самопроизвольного растекания жидкого связующего по поверхности полимерных модификаторов (ХСПЭ, НМПЭ, АПП). Относительно хорошей смачивающей способностью по отношению к жидкому и отвержденному связующему обладают СЭВА и ПЭО.

Таким образом, для дальнейших исследований нами приняты поверхностно модифицированные СЭВА и ПЭО цеолиты.

Литература

1. Фомичева Т. А., Иртуганова С. Х., Пшеницына В. П. Об отверждении и некоторых свойствах эпоксино-фурановых смол // Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. – М.: НИИТЭХИМ, 1983. – Вып. 2. – С. 1–5.
2. Структурно-механические свойства наполненных эпоксино-фурановых композитов / Емельянов Ю. В., Голишникова Л. Я., Каретников В. С. и др. // Механика композитных материалов. – 1984. – № 2. – С. 359–362.
3. Соломко В. П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. – Киев: Наукова думка, 1986. – 264 с.
4. Толстая С. Н. Классификация поверхностно-активных модификаторов по эффективности их действия в наполненных полимерах // Композиционные полимерные материалы. – 1986. – Вып. 30. – С. 58–81.
5. Манин В. Н., Громов А. Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. – Л.: Химия, 1980. – 248 с.
6. А. А. Берлин, В. Е. Басин. Основы адгезии полимеров. – М.: Химия, 1969. – С. 320.