

На правах рукописи

Бородина Инна Александровна

**ТЕХНОЛОГИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ
СИЛИКАТОВ И НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2005

Работа выполнена на кафедре неорганической химии и в отделе «Новые материалы» Томского государственного университета

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Козик Владимир Васильевич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор,
заслуженный деятель науки и техники
Российской Федерации

Бердов Геннадий Ильич

доктор технических наук, профессор

Саркисов Юрий Сергеевич

Ведущая организация:

ОАО «НИИ полупроводниковых приборов», г. Томск

Защита диссертации состоится « 20 » сентября 2005 г. в 14 ч. на заседании диссертационного Совета Д 212.269.08 при Томском политехническом университете по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина 30, корп.2 ауд.117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан « 19 » августа 2005 г.

Ученый секретарь

диссертационного Совета,

кандидат технических наук, доцент

Петровская Татьяна
Семеновна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Разработка и применение минералонаполненных полимерных композиционных материалов с высокими эксплуатационными свойствами и новыми функциональными возможностями является важным фактором в решении экономических проблем, таких как освоение природного сырья Сибири и создание новых ресурсосберегающих технологий.

Актуальность создания полимерных композиционных материалов на основе природных силикатов: диопсида, волластонита и цеолита, заключается в том, что эти минералы достаточно дешевы и содержатся в большом количестве в Сибирском регионе, кроме того, они способны к образованию прочных адгезионных связей с полимерной матрицей ряда смол, таких как метилметакрилатные, полиэфирные и фурфуролацетоновые.

Преимуществами использования полиэфирных смол в составе композиционных материалов являются: массовый промышленный выпуск, относительно небольшая стоимость, простота технологического процесса и высокие эксплуатационные свойства материалов на их основе, это: хорошие механические свойства, низкое водопоглощение, высокая стойкость к действию агрессивных сред. Однако недостатком этих смол является высокая объемная усадка – до 12 %, которую удастся скомпенсировать высоким наполнением силикатами.

В настоящее время в отечественной и зарубежной литературе еще недостаточно изучено влияние дисперсных силикатных наполнителей на физико-химические, технологические и эксплуатационные свойства ненасыщенных полиэфирных смол и композиционных материалов на их основе. Для разработки и широкого применения таких материалов необходимо установить взаимосвязь между технологическими и целевыми свойствами, составом и условиями получения материалов, исследовать физико-химические процессы при отверждении.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с научным направлением кафедры неорганической химии и отдела «Новые материалы» Томского государственного университета «Химия полифункциональных материалов, объектов окружающей среды и химические технологии»; по госбюджетной теме Министерства образования РФ «Изучение физико-химических закономерностей целенаправленного синтеза и модифицирования полифункциональных материалов»;

Цель работы. Разработка составов и технологии получения высоконаполненных композиционных материалов сантехнического и бытового назначения на основе природных силикатов и ненасыщенной полиэфирной смолы.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи:**

1. Разработка составов композиционных материалов с учетом целевых характеристик.
2. Исследование физико-химических процессов, протекающих при отверждении ненаполненной полиэфирной смолы и композиций с природными силикатами.
3. Изучение зависимости свойств полученных материалов от вида наполнителя, степени наполнения и способа модифицирования поверхности наполнителя: ультразвуковой и кислотной обработки.
4. Разработка технологии получения композиционных материалов на основе природных силикатов и ненасыщенной полиэфирной смолы.
5. Исследование физико-механических и эксплуатационных свойств материалов и разработка рекомендаций по их практическому использованию.

Научная новизна работы.

1. Установлено, что введение природных силикатных наполнителей изменяет развитие процесса формирования материалов, содержащих ненасыщенные полиэфирные смолы. На отверждение полиэфирных смол влияют кислотно-основные свойства и адсорбционная способность минеральных наполнителей. Волластонит и диопсид ускоряют, а цеолит замедляет этот процесс. С увеличением количества вводимых наполнителей от 30 до 60 мас.% наблюдается усиление отмеченных эффектов. Введение волластонита и диопсида упрочняет структуру получаемых композиционных материалов, замедляет процесс их термической деструкции. Соответствующие экзотермические эффекты смещаются в сторону более высоких температур.
2. Природные силикаты волластонит и диопсид взаимодействуют с полиэфиром с образованием водородной связи и выполняют в композиционных материалах армирующую роль, что способствует увеличению механической прочности. Наиболее высокие значения прочности при сжатии обеспечиваются при введении диопсида, имеющего большую твердость, чем волластонит и цеолит. Более высокие значения прочности при растяжении и изгибе получены при введении волластонита, имеющего игольчатую форму кристаллов. Максимальный прирост деформационно-прочностных характеристик наблюдается в композиции на основе комбинированного диопсид-волластонитового наполнителя.
3. Установлено, что ультразвуковая и кислотная активация диопсида и волластонита приводит к увеличению, а активация цеолита - к уменьшению времени гелеобразования и отверждения композиционных материалов по сравнению с исходными композициями, что обусловлено изменением поверхностных свойств наполнителей и их сродства к полимеру. Использование модифицирования наполнителей приводит к возрастанию прочности композиционных материалов до 35 %.

4. Установлена максимальная степень наполнения для каждого вида минерала, при которой смесь остается технологичной: для волластонита – 55 мас.%, для диопсида – 60 мас.%, для цеолита – 50 мас.%. При таком введении волластонита и диопсида композиционные материалы имеют водопоглощение (за 30 суток) 0,4–0,6 мас.%; термическую устойчивость 180–195°C.

Практическая ценность работы.

1. Разработаны составы и технология получения высоконаполненных композиционных материалов на основе природных силикатов – волластонита, диопсида и цеолита и ненасыщенной полиэфирной смолы и получены композиции, обладающие высокой механической прочностью, термостабильностью и низким водопоглощением.

2. Предложен способ повышения механической прочности композиционных материалов при помощи кислотной активации наполнителей, который адаптирован к технологии получения композитов.

3. Предложена технологическая схема получения композиционных материалов из природных силикатов и ненасыщенных полиэфирных смол для производства пресс-форм и упрочняющих оболочек акриловых ванн.

Реализация результатов работы. Полученные композиционные материалы предложены в качестве элементов конструкций изделий сантехнического и бытового назначения. На опытном производстве ОАО «Томскводпроект» апробированы композиционные материалы на основе волластонита и диопсида для изготовления технологических форм акриловой сантехники.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены и обсуждены на международных, всероссийских и региональных конференциях, семинарах, в том числе: на XXXVIII Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2000 г.); на VI Всероссийской (международной) конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем» (Москва 2002 г.); на Российской молодежной научно-практической конференции «Получение и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент» (Томск 2004 г.); на IX Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (Кемерово 2004 г.); на V Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар 2004 г.); на Всероссийской конференции «Химия для автомобильного транспорта» (Новосибирск 2004г.); на Российской научно-практической конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск 2004 г.).

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 10 работах, в том числе в 3 статьях и 5 материалах конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов по работе, списка литературы из 134 наименований и приложений. Работа изложена на 135 страницах машинописного текста, содержит 13 таблиц, 43 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование выбора темы, определены цели и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава (*Физико-химические закономерности получения композиционных материалов на основе минеральных наполнителей и ненасыщенных полиэфирных смол*) включает аналитический обзор научных публикаций в области получения полимерных композиционных материалов (ПКМ) с неорганическими наполнителями. Показано, что перспективным направлением в разработке ПКМ является модифицирование полимеров природными силикатами, определены основные принципы выбора дисперсных наполнителей для ненасыщенных полиэфирных смол. Предложена классификация композиционных материалов (КМ). Рассмотрены пути повышения эксплуатационных характеристик разрабатываемых материалов с помощью активации наполнителей. Показано, что при формировании ПКМ определяющую роль играют физико-химические процессы взаимодействия компонентов в межфазной области. Рассмотрены современные представления о процессах формирования ПКМ и проанализированы основные факторы, ответственные за свойства материала. Обоснована необходимость исследования физико-химических процессов при отверждении материалов.

Предложен алгоритм целенаправленного синтеза композиционных материалов. Обоснованы объекты исследования, цель и задачи работы.

Во второй главе (*Методики синтеза, методы исследования материалов, исходные вещества*) рассмотрены методики получения композиционных материалов, методики изучения физико-химических и целевых свойств, даны характеристики исходных веществ и материалов.

Для получения ПКМ в качестве полимерного связующего использовали ненасыщенную полиэфирную смолу на ортофталевой основе марки S280E фирмы «Neste», отвердителем служил раствор пероксида метилэтилкетона в диметилфталате. В качестве наполнителей использовали группу магнезиальных силикатов волластонитовую породу $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ Синюхинского месторождения, диопсидовую породу $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ Слюдянского месторождения, цеолитовую породу Сахаптинского месторождения $\text{M}_{x/n}(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y \cdot w\text{H}_2\text{O}$.

Модифицирование поверхности минералов проводили несколькими

способами: ультразвуковой обработкой в растворе полимерного связующего в течение 3-5 минут; кислотной активацией растворами H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 до достижения нейтрального значения pH водной суспензии наполнителя.

Размер частиц наполнителей определяли седиментационным методом, площадь удельной поверхности - по методу Клячко-Гурвича, кислотно-основные свойства измеряли на универсальном иономере «ЭВ-74».

Изменение вязкости и объемной усадки композиций в процессе отверждения фиксировали при помощи вибрационного вискозиметра «Реокинетика» и на приборе, разработанном НИИЖБа. Время гелеобразования определяли графическим методом, степень завершенности реакции определяли расчетным методом. Термический анализ проводили на дериватографе Q-1500 в интервале температур 20-700⁰С в атмосфере воздуха, эффективную энергию активации рассчитывали по методу Горовица-Метцгера. ИК-спектроскопический анализ для исходных материалов и полученных образцов проводили на спектрофотометре Spekord 75, рентгенофазовый анализ - на приборе ДРОН-3М. Макро- и микроструктуру изучали с помощью электронного сканирующего микроскопа SEM-130. Физико-механические и целевые свойства исследовали по стандартным методикам.

В третьей главе (*Исследование влияния минеральных наполнителей на процесс отверждения композиционных материалов*) приведены результаты исследования гранулометрического состава, площади удельной поверхности и кислотно-основных свойств природных силикатов (таблица 1). Изучено влияние природы наполнителя, степени наполнения и способа модифицирования поверхности минералов на физико-химические процессы, протекающие при отверждении композиционных материалов на основе природных силикатов и полиэфирной смолы.

Таблица 1 - Характеристики исследуемых минералов

Минерал	Среднемассовый размер частиц, мкм	Площадь удельной поверхности, м ² /г	pH водной суспензии, ед. pH
Волластонит	14,90 ± 4,1	1,6	9,81±0,02
Диопсид	8,98 ± 2,2	3,3	9,22±0,02
Цеолит	11,50 ± 3,4	11,3	9,14±0,02

В результате исследований изменения вязкости в процессе отверждения установлено время гелеобразования ненаполненной полиэфирной смолы, которое составляет 14,8 минут (рисунок 1, кривая 1). Введение минеральных наполнителей изменяет ход отверждения: волластонит и диопсид ускоряют (рисунок 1, кривые 2, 3), а цеолит замедляет этот процесс (рисунок 1, кривая 4). С увеличением степени наполнения от 30 до 60 мас.% эти эффекты усиливаются (таблица 7). Специфичность действия силикатов обусловлена кислотно-основными и

адсорбционными свойствами. Щелочной характер поверхности используемых минералов ускоряет распад перекисного инициатора. Цеолит, в отличие от волластонита и диопсида, обладает развитой пористой структурой и значительной площадью удельной поверхности, что способствует активной адсорбции и частичной дезактивации компонентов смолы и отверждающей системы. Наличие остаточной «цеолитной» воды также способствует замедлению процесса отверждения.

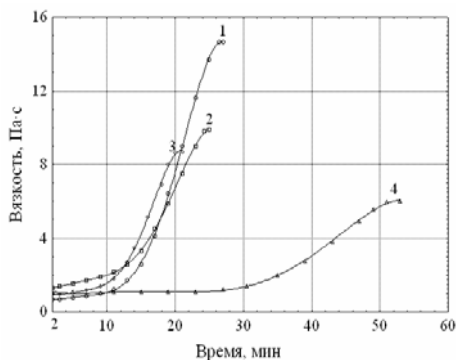


Рисунок 1 - Изменение вязкости в процессе отверждения материалов:
1-неуполненная смола, 2-30 мас.% волластонита,
3-30 мас.% диопсида, 4-30 мас.% цеолита.

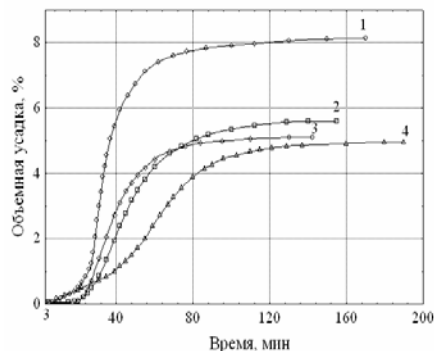


Рисунок 2 - Изменение объемной усадки в процессе отверждения материалов:
1-неуполненная смола,
2-30 мас.% волластонита,
3-30 мас.% диопсида, 4-30 мас.% цеолита.

Исходная вязкость композиций на основе волластонита значительно превышает вязкость композиций, содержащих диопсид и цеолит. Резкое возрастание вязкости обусловлено игольчатой формой частиц волластонита и связано с образованием непрерывной сетки контактирующих частиц.

Ультразвуковая активация и кислотное модифицирование наполнителей изменяют скорость структурирования КМ: введение диопсида и волластонита приводит к увеличению, а введение цеолита - к уменьшению времени гелеобразования и отверждения материалов по сравнению с исходными композициями (таблица 7). Это обусловлено изменением поверхностных свойств наполнителей и влиянием процесса активации на характер межфазных взаимодействий.

Экспериментальным путем установлена максимальная степень наполнения, при которой смесь остается технологичной: для композиций, содержащих волластонит - 55 мас.%, содержащих диопсид - 60 мас.%, содержащих цеолит - 50 мас.%.

Установлена корреляционная зависимость между изменением вязкости и объемной усадки в процессе отверждения материала. При одинаковом

содержании наполнителей большее значение степени завершенности реакции на различных этапах отверждения соответствует образцам, содержащим диопсид (рисунок 2, кривая 3). Менее резкий характер нарастания объемной усадки наблюдается у композиций на основе волластонита и цеолита (рисунок 2, кривые 2, 4). Также было отмечено увеличение усадки на ранних стадиях отверждения композиций с цеолитом, обусловленное адсорбцией наполнителем компонентов смолы.

Высокое наполнение силикатами позволило снизить усадку готовых материалов от 8 до 3 об. %.

Четвертая глава (*Влияние наполнителей на структуру и свойства композиционных материалов*) посвящена исследованию физико-механических и целевых свойств полученных композиционных материалов, изучению влияния поверхностной обработки наполнителей на прочность композитов.

По данным термического анализа установлено, что термодеструкция образцов композиционных материалов протекает в две стадии. На кривой ДТА ненаполненного образца (рисунок 3а, кривая 1) наблюдается 2 экзотермических эффекта: при температурах 390°C и 589°C. На первой стадии происходит разложение материала, что подтверждается потерями до 83 % массы на кривой ТГ (рисунок 3б, кривая 1), второй экзотермический пик возникает при сгорании продуктов деструкции – потеря массы на этом этапе составляет 14 %. Температура начала разложения ($T_{н.р.}$) отвержденной смолы соответствует 125°C.

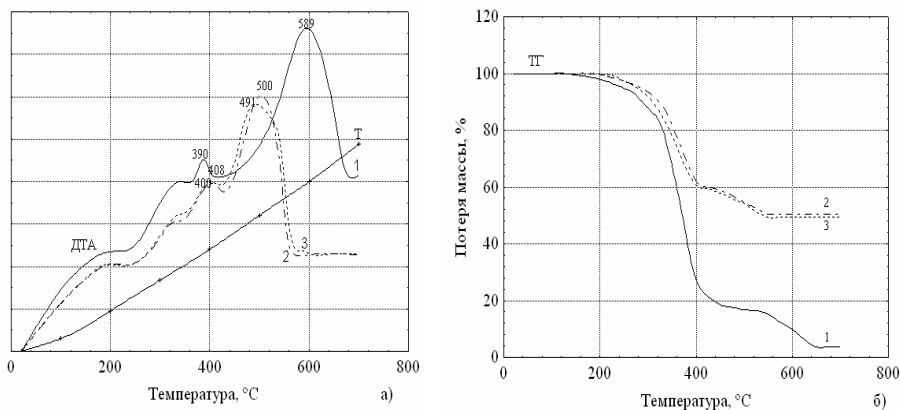


Рисунок 3 - Кривые ДТА (а) и ТГ (б): 1 – ненаполненная смола, 2 – 50 мас.% волластонита, 3 – 50 мас.% диопсида.

Данные результатов термического анализа приведены в таблице 2, из которой видно, что введение наполнителей замедляет процесс деструкции,

сдвигая начальную температуру разложения и первый тепловой эффект в сторону более высоких температур. С ростом количества наполнителя эффект стабилизации усиливается, что подтверждается увеличением значений эффективной энергии активации на первой стадии. Так, начало разложения композита, содержащего 50 мас.% волластонита, соответствует 175°C, 50 мас.% диопсида - 188°C, а 50 мас.% цеолита - 149°C.

Изменение предельной температуры эксплуатации КМ обусловлено снижением кинетической подвижности макромолекул, вызванным их адсорбционным взаимодействием и образованием химических связей с поверхностью наполнителя. Определенную роль играют также процессы замедления диффузии кислорода к макромолекулам полимера вследствие образования в нем более плотноупакованной структуры межфазного слоя.

Смещение в область более низких температур второго экзотермического эффекта в наполненных композитах связано с каталитическим воздействием поверхности твердого тела. Электронное возбуждение его поверхностных атомов передается молекулам, ударяющимся о поверхность, что и обуславливает снижение температуры горения при возрастании величины удельной поверхности наполнителя.

Таблица 2 - Температура и энергия активации процессов деструкции композиционных материалов по данным термического анализа

Содержание наполнителя в композиции, мас. %	T _{н.р.} , °C	Стадии процесса					
		1			2		
		Температур. интервал, °C	T _{max} , °C	E _a , кДж/моль	Температур. интервал, °C	T _{max} , °C	E _a , кДж/моль
Ненаполненная смола	125	190-460	355	80,0	460-650	589	42,1
30 % волластонита	145	200-440	360	90,8	440-573	519	35,4
50 % волластонита	175	240-433	369	93,4	433-543	500	32,2
55 % волластонита	180	245-430	373	94,2	430-540	496	31,3
30 % диопсида	166	230-440	365	92,2	440-600	530	37,8
50 % диопсида	188	250-423	362	95,7	423-550	491	29,5
60 % диопсида	195	256-420	365	96,5	420-540	485	28,3
30 % цеолита	137	200-435	357	85,3	435-560	500	32,6
50 % цеолита	149	210-430	361	86,1	430-530	474	25,0

Анализ результатов изучения водопоглощения отвержденной полиэфирной смолы и композиционных материалов на основе волластонита и диопсида показал, что сорбционное равновесие достигается после 24-30 суток экспозиции в дистиллированной воде (рисунок 4, кривые 1-3). Значения водопоглощения образцов, содержащих волластонит, на 0,02-0,05 мас.% превышают значения ненаполненного образца. Водопоглощение

материалов на основе диопсида с увеличением степени наполнения уменьшается с 0,54 до 0,40 мас.%. Общее повышение водостойкости наполненных диопсидом композиций по сравнению с наполненными волластонитом объясняется более плотной структурой и упрочнением контактной зоны, вследствие чего снижается скорость диффузии жидкости в материал.

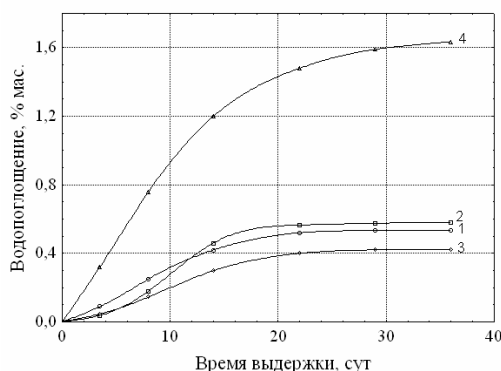


Рисунок 4 - Изменение водопоглощения образцов композиционных материалов:
1 – ненаполненная смола, 2 – 50 мас.% волластонита, 3 – 50 мас.% диопсида,
4 – 50 мас.% цеолита.

Обнаружено повышенное водопоглощение композиций, содержащих цеолит: при увеличении степени наполнения от 30 до 50 мас.% водопоглощение повышается в 2-3 раза по сравнению с ненаполненной смолой. Это обусловлено высокой адсорбционной способностью данного наполнителя и свидетельствует о наличии в связующем большого числа пор, что повышает площадь контакта с водной средой.

Данные газохроматографического анализа образцов полиэфирной смолы в процессе ее отверждения свидетельствуют о том, что основными летучими компонентами являются стирол, бензол и толуол. Кроме того, в составе газовой фазы присутствуют ароматические углеводороды.

По результатам анализа кинетических кривых потери массы в интервале температур 23-70°C установлена оптимальная температура обработки материалов - 70°C. Количественный анализ прогретых при 23, 50 и 70°C образцов на содержание токсичных компонентов показал, что удаление газообразных продуктов полностью происходит во время термической обработки КМ. Таким образом, материалы на основе природных силикатов и ненасыщенной полиэфирной смолы соответствуют санитарно-гигиеническим нормам эксплуатации, как при нормальных условиях, так и при повышенных температурах (таблица 3).

Таблица 3 - Содержание основных летучих примесей в смоле

Примеси	Количество примесей, мг/м ³			ПДК, мг/м ³
	После выдержки* при 23°C	После выдержки* при 50°C	После выдержки* при 70°C	
Бензол	$2,20 \cdot 10^{-6}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$0,05 \cdot 10^{-8}$	5,0
Толуол	$1,30 \cdot 10^{-6}$	$0,30 \cdot 10^{-4}$	$0,03 \cdot 10^{-8}$	50,0
Стирол	$4,00 \cdot 10^{-6}$	$0,27 \cdot 10^{-4}$	$0,06 \cdot 10^{-8}$	5,0

*- время выдержки составляло 9 часов

Физико-механические свойства полученных ПКМ представлены в таблице 4. Как видно из таблицы, прочность при сжатии (σ_c) образцов композиционных материалов на основе природных силикатов возрастает по сравнению с ненаполненным полиэфиром. Наибольшее увеличение наблюдается в случае введения диопсида. При этом, с увеличением количества вводимого минерала с 30 до 60 мас.% прочность при сжатии также возрастает. Это можно объяснить тем, что при сжатии часть внешней нагрузки воспринимается жесткими частицами наполнителя, поэтому твердые наполнители повышают прочность при условии, что адгезия наполнителя к связующему равна или выше когезионной прочности матрицы. Твердость диопсида (7 по шкале Мооса) выше твердости волластонита и цеолита, поэтому данный наполнитель обеспечивает большее упрочнение композитов.

Композиционные материалы на основе волластонита обладают более высокими значениями прочности при растяжении (σ_p) и изгибе ($\sigma_{из}$), чем материалы на основе диопсида и цеолита. При этом во всех случаях при увеличении количества вводимого наполнителя прочность при растяжении снижается.

При растяжении наиболее слабым местом структуры является контактная зона между полимерным связующим и наполнителем, причем химическая природа наполнителя и интенсивность его взаимодействия с полимером играют определяющую роль в упрочнении композитов. Введение 30 мас.% волластонита оказывает незначительное влияние на время гелеобразования и отверждения полиэфирной смолы и способствует образованию более прочной связи силиката с полиэфиром. Кроме того, игольчатая форма кристаллов волластонита обеспечивает материалам на его основе улучшенные показатели прочности при изгибе и растяжении за счет армирующих свойств.

Наилучшие показатели по всем параметрам имеет композит, содержащий 15 мас.% волластонита и 15 мас.% диопсида (таблица 4). При введении комбинированного диопсид-волластонитового наполнителя увеличение прочности при сжатии составило 16% , при растяжении – 35%.

**Таблица 4 - Физико-механические характеристики
композиционных материалов**

Содержание наполнителя в композиции, мас. %	σ_c , МПа		σ_p , МПа		$\sigma_{\text{н}}$, МПа	
	необработанный наполнитель	ультразв. обработка	необработанный наполнитель	ультразв. обработка	необработанный наполнитель	ультразв. обработка
Без наполнителя	101,1	-	30,3	-	71,2	-
Волластонит 30 %	109,2	116,2	38,1	43,2	60,3	69,4
Волластонит 50 %	115,2	123,0	34,3	40,3	65,8	74,3
Волластонит 55 %	111,3	119,3	29,1	35,3	63,1	70,1
Диопсид 30 %	113,4	116,4	26,8	31,6	52,6	61,9
Диопсид 50 %	119,2	132,1	24,4	29,7	58,5	69,0
Диопсид 60 %	123,5	136,7	23,4	27,5	55,2	65,4
Цеолит 30 %	105,1	111,5	21,1	24,2	40,0	45,2
Цеолит 50 %	102,1	109,2	17,6	20,3	36,3	39,0
Волластонит 15% + диопсид 15%	117,4	-	40,8	-	63,9	-

Для повышения адгезии наполнителя и смолы используют различные способы модифицирования поверхности наполнителя, обеспечивающие улучшение смачивания наполнителя полимером. Нами использовалась ультразвуковая активация наполнителей непосредственно в полимерном связующем. Оптимальное время активации составило 5 минут. В результате такой обработки происходит образование дополнительных активных центров на поверхности частиц и прививка на них молекул полиэфир. Как видно из таблицы 4, свойства композиций на основе модифицированных наполнителей улучшаются - прирост прочности достигает 22 %. При этом, в наибольшей степени эффект увеличения прочности проявляется в композициях с диопсидом, взаимодействие которого с полимерным связующим было недостаточно интенсивным.

Кислотно-основные свойства наполнителя влияют на смачиваемость наполнителей, кинетику реакции отверждения и, как следствие, на свойства полимерных композиций. В таблице 5 показано влияние обработки минеральных наполнителей (волластонита и диопсида) растворами серной, азотной и фосфорной кислот на физико-механические свойства композиций.

Таблица 5 - Влияние обработки наполнителя растворами кислот на физико-механические свойства композиций

Содержание наполнителя в композиции, мас. %	Модифицирующая кислота	σ_c , МПа	σ_p , МПа	$\sigma_{из}$, МПа
Без наполнителя	-	101,1	30,3	71,2
30% волластонита	-	109,2	38,1	60,3
	H ₂ SO ₄	114,3	40,4	63,4
	HNO ₃	111,6	38,7	56,7
	H ₃ PO ₄	100,1	35,1	53,0
30% диопсида	-	113,4	26,5	52,6
	H ₂ SO ₄	134,6	29,8	49,1
	HNO ₃	124,2	27,0	48,8
	H ₃ PO ₄	120,0	26,3	43,2

Результаты исследований показывают, что обработка серной и азотной кислотами увеличивает прочность композиционных материалов при сжатии и растяжении по сравнению с композитами, содержащими необработанные наполнители. Вероятно, повышение прочности при использовании этих кислот связано с большим вымыванием примесей с поверхности силикатов, вследствие чего повышается адгезионное взаимодействие наполнителя с полимерной матрицей и изменяется скорость структурообразования связующего в слоях, граничащих с наполнителем (таблица 7).

Свойства полученных материалов представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Свойства полученных композиционных материалов

Содержание наполнителя в композиции, мас. %	Исходная плотность, г/см ³	Исходная вязкость, Па·с	Объемная усадка, %	Водопоглощение за 30 суток, мас. %	T _{н.р.} , °C
Без наполнителя	1,12	0,700	8,1	0,54	125
30 % волластонита	1,36	1,300	5,6	0,56	145
50 % волластонита	1,50	5,450	4,0	0,58	175
55 % волластонита	1,53	7,050	3,5	0,59	180
30 % диопсида	1,44	0,940	5,1	0,52	166
50 % диопсида	1,63	2,030	3,9	0,42	188
60 % диопсида	1,72	4,200	3,1	0,40	195
30 % цеолита	1,35	1,067	5,0	1,06	137
50 % цеолита	1,48	2,800	3,0	1,64	149

Таким образом, установлено, что композиционные материалы на основе диопсида и волластонита обладают повышенной термостабильностью, низкими значениями водопоглощения и усадки по сравнению с ненаполненной смолой. Обладая высокой поверхностной

энергией эти наполнители способны к сравнительно высокому адсорбционному и адгезионному взаимодействию со смолой, что способствует увеличению механической прочности композитов на их основе.

Данные ИК-спектроскопического анализа наполнителей, выдержанных в разбавленных растворах полиэфирной смолы в ацетоне, свидетельствуют о взаимодействии гидроксильных групп волластонита и диопсида с функциональными группами смолы. В спектрах наполнителей наблюдается уменьшение интенсивностей полос поглощения валентных колебаний свободных ОН-групп (в области 2,75 мк), а также увеличение интенсивностей и смещение полос поглощения возмущенных ОН-групп поверхности (в области 2,85 мк). Появление полосы поглощения с длиной волны в области 5,82 мк обусловлено тем, что часть карбонильных групп полиэфира вступает в водородную связь с гидроксогруппами силикатов.

На рисунке 5 приведена микроструктура полученных материалов.

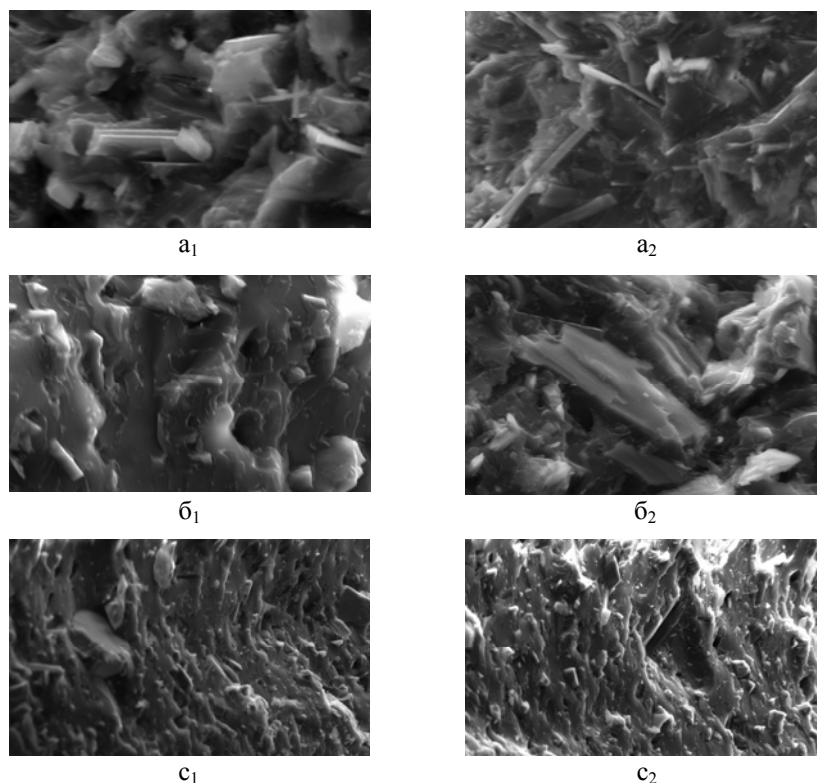


Рисунок 5 - Микроструктура композиционных материалов ($\times 10000$) на основе волластонита (а), диопсида (б) и цеолита (с): 1 – 30 мас.% наполнителя, 2 – 50 мас.% наполнителя.

Видно, что природные силикаты волластонит и диопсид образуют плотноупакованную структуру КМ. На фотографиях наблюдаются кристаллы с выраженными игольчатыми и призматическими габитусами. Структура материалов на основе цеолита - рыхлая.

Пятая глава (*Разработка составов и технологии получения высоконаполненных композиционных материалов на основе природных силикатов*) посвящена отработке режимов изготовления материалов.

На основании полученных данных о скорости изменения усадки и по результатам кинетических кривых потери массы после прогрева образцов установлены оптимальные режимы отверждения и термообработки материалов (таблица 7).

Таблица 7 - Состав и режимы отверждения композиционных материалов

Содержание наполнителя в композиции, мас. %	Обработка поверхности наполнителя	Время гелеобразования, мин	Режим отверждения		Режим термообработки	
			T, °C	t, мин	T, °C	t, ч
Без наполнителя	-	14,8	20	150	70	9,0
Волластонит 30%	- ультразвук H ₂ SO ₄	14,0 14,5 14,3	20	140 150 140	70	8,0
Волластонит 50%	- ультразвук	13,0 13,9	20	130 140	70	7,5
Волластонит 55%	- ультразвук	- -	20	125 135	70	7,5
Диопсид 30%	- ультразвук H ₂ SO ₄	11,8 13,5 13,0	20	130 150 140	70	8,0
Диопсид 50%	- ультразвук	10,5 13,0	20	110 130	70	7,5
Диопсид 60%	- ультразвук	- -	20	100 120	70	7,5
Цеолит 30%	- ультразвук	32 23	20	180 160	70	8,0
Цеолит 50%	- ультразвук	50 40	20	210 190	70	7,5

- нет гелеобразования

Из таблицы видно, что введение 50-60 мас.% силикатных наполнителей позволяет сократить время термообработки на 1,5 часа.

Разработана технологическая схема получения полимерных композиционных материалов (рисунок 6).

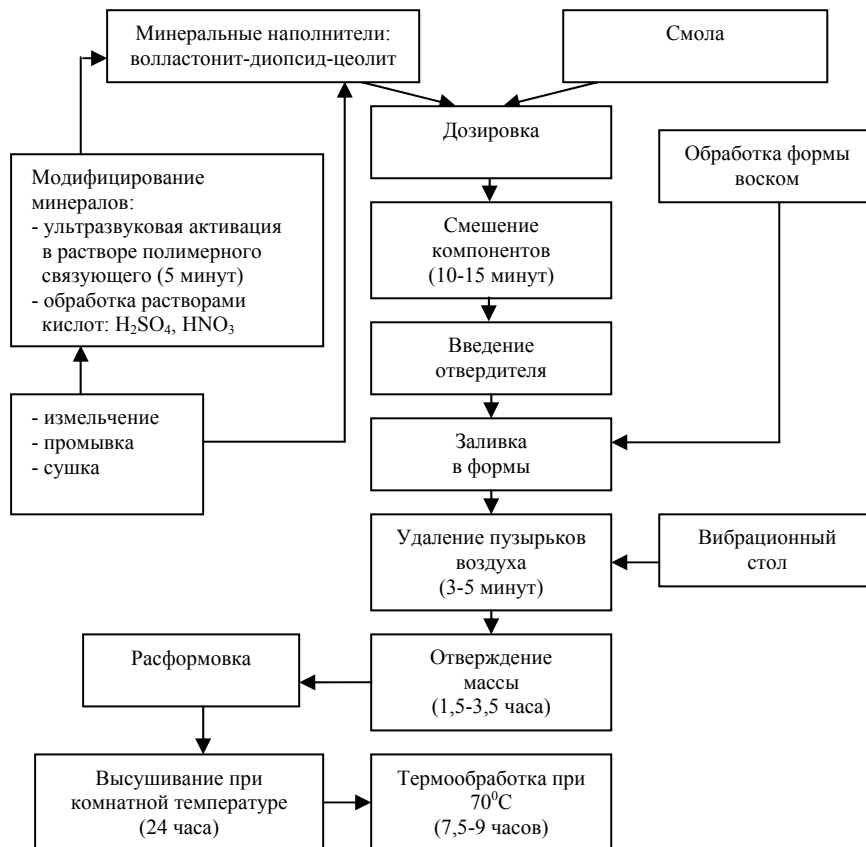


Рисунок 6. Технологическая схема получения композиционных материалов

Проведено практическое апробирование полученных материалов и даны рекомендации по их использованию в изделиях сантехнического, бытового назначения, в строительных композиционных материалах.

Благодаря хорошим физико-механическим свойствам, низкому водопоглощению и сравнительно высокой термостойкости композиционные материалы с волластонитом и диопсидом были применены в ОАО «Томскводпроект» для изготовления технологических форм акриловой сантехники.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Введение диопсида и волластонита при всех опробованных степенях наполнения ускоряет процесс сополимеризации. Время гелеобразования ненаполненного полиэфира составляет 14,8 минут, композита с 30 мас.% волластонита – 14 минут, с 30 мас.% диопсида – 11,8 минут. Увеличение степени наполнения усиливает отмеченный эффект, обусловленный преобладанием щелочных свойств на поверхности силикатных наполнителей: повышение суммарного количества основных центров в твердеющей системе способствует ускоренному распаду пероксидного инициатора. Цеолит, обладающий высокой сорбционной способностью и гидрофильными свойствами, заметно замедляет процесс формирования полимерного материала и ослабляет структуру межфазного слоя.

2. Введение диопсида и волластонита приводит к упрочнению структуры полиэфирной смолы, что проявляется в существенном повышении предельных температур эксплуатации КМ от 125°C для ненаполненной смолы до 195°C при введении 60 мас.% диопсида. Эффективность наполнения волластонитом, и, особенно диопсидом подтверждается увеличением значений эффективной энергии активации на первой стадии процесса термоокислительной деструкции.

3. Природные минералы диопсид и волластонит химически взаимодействуют с полиэфиром, что способствует увеличению механической прочности материалов на их основе. Композиты на основе диопсида (30-60 мас.%) имеют лучшие значения показателей прочности при сжатии (прирост составляет 12-22%), на основе волластонита (30-50 мас.%) – лучшие значения показателей прочности при растяжении (прирост составляет 13-26%). Максимальное увеличение прочности (35%) наблюдается в композиции на основе комбинированного диопсид-волластонитового наполнителя.

2. Ультразвуковая активация наполнителей в растворе полимерного связующего в течение 5 минут и кислотное модифицирование наполнителей изменяет скорость процесса формирования композиционного материала, приближая его к процессу отверждения ненаполненного полиэфира, тем самым, обеспечивая завершенность всех реакций, сопровождающих отверждение. Кислотная активация диопсида и волластонита растворами H_2SO_4 и HNO_3 положительно сказывается на механических свойствах композиционных материалов: прирост прочности при сжатии составляет 2,2-18,6%, при растяжении 2,1-11,2%. В качестве лучшего кислотного модификатора выбран раствор серной кислоты.

5. Установлено, что основными летучими компонентами при отверждении и эксплуатации изделий из полиэфирной смолы являются стирол, бензол и толуол. Термообработка смолы и композитов с

природными силикатами при 70°C в течение 7,5-9 часов в зависимости от степени наполнения обеспечивает полноту удаления газообразных продуктов и отверждения материала. Полученные материалы соответствуют санитарно-гигиеническим нормам эксплуатации, как при нормальных условиях, так и при повышенных температурах.

7. Опытные-промышленные испытания композиций на основе природных силикатов волластонита и диопсида и ненасыщенной полиэфирной смолы показали наибольшую эффективность использования их в качестве материалов матриц для форм акриловой сантехники. Применение таких материалов увеличивает срок службы изделий в 2 раза.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Козик В.В. Газовыделение при отверждении ортофталевой полиэфирной смолы / Козик В.В., Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А., **Бородин И.А.** // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. — 2001. — Том 44, вып. 5. — С. 167-168.

2. Бородин Л.П. Наноструктурные тонкие пленки в качестве критерия устойчивости композиционных материалов / Бородин Л.П., Козик А.В., **Бородин И.А.**, Турецкова О.В. // Материалы VI Всероссийской (международной) конф. «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем». - М.: МИФИ, 2002. - С. 414-415.

3. Козик В.В. Исследование свойств полимерных композиционных материалов на основе полиэфирной смолы и диопсида / Козик В.В., **Бородин И.А.**, Бородин Л.П., Слизов Ю.Г. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. Химия и химическая технология. — 2004. — Том 47, вып.1. — С. 112-115.

4. **Бородин И.А.** Синтез и изучение свойств композиционных материалов на основе природных минералов и ненасыщенной полиэфирной смолы // Материалы Российской молодежной науч.-практ. конф. «Получение и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент». - Томск: Изд-во Том. Ун-та, 2004. - С. 10-11.

5. **Бородин И.А.** Полимерные композиционные материалы на основе природных минералов и ортофталевой полиэфирной смолы / Бородин И.А., Козик В.В., Бородин Л.П. // Доклады IX междунар. конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах». - Кемерово, 2004. - С. 487-488.

6. Заболотская А.В. Разработка технологий получения и изучения физико-химических свойств композиционных материалов на основе природных силикатов / Заболотская А.В., Мухин А.С., **Бородин И.А.** //

Тезисы V Всероссийской конф. «Керамика и композиционные материалы». - Сыктывкар: КомиНЦ УрО РАН, 2004.— С. 172.

7. **Бородина И.А.** Композиционные материалы на основе волластонита и ненасыщенной полиэфирной смолы / Бородина И.А., Козик В.В. // Материалы Всероссийской конф. «Химия для автомобильного транспорта». - Новосибирск, 2004. – С. 52-55.

8. **Бородина И.А.** Синтез полимерных композиционных материалов на основе полиэфирных смол и природных силикатов / Бородина И.А., Козик В.В., Борило Л.П. // Материалы Российской науч.-практ. конф. «Полифункциональные химические материалы и технологии». - Томск: Изд-во Том. Ун-та, 2004. - С. 24-25.

9. **Бородина И.А.** Композиционные материалы на основе природных силикатов и ненасыщенной полиэфирной смолы // Материалы VIII Всероссийской с международным участием конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и образование». – Томск, 2004. – С. 43-44.

10. **Бородина И.А.** Влияние природных силикатов на отверждение ненасыщенных полиэфирных смол / Бородина И.А., Козик В.В., Борило Л.П. // Известия Томского Политехнического университета. – 2005. – Том 308.- №3 - С.118-122.