

УДК 691:628.2

РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Ю. М. ДАНЧЕНКО⁺

Харьковский национальный университет строительства и архитектуры, ул. Сумская, 40, 61002, г. Харьков, Украина

Предложены математические модели и определены зависимости поверхностных энергетических характеристик наполненных эпоксиполимерных композитов, с помощью которых можно прогнозировать их изменение при наполнении минеральными наполнителями с различными кислотно-основными свойствами поверхности. Полученные модели позволяют регулировать изменение свободной поверхностной энергии композитов и ее дисперсионной и кислотно-основной составляющих. Показана возможность получения эпоксиполимерных композиционных материалов с преимущественно гидрофобной, кислотной или основной поверхностью.

Ключевые слова: эпоксиполимерные материалы, минеральные наполнители, межфазные взаимодействия, свободная поверхностная энергия, кислотно-основные свойства.

Введение

Свободная поверхностная энергия (СПЭ), характеризующая энергетическое состояние твердой поверхности, может быть критерием оценки защитных и эксплуатационных свойств полимерных композиционных материалов. Также в некоторых случаях она является незаменимой характеристикой при исследовании свойств полимерных покрытий и пленок, адгезионных контактов и адсорбции полимеров. Существует множество работ, посвященных определению СПЭ различными методами [1–6] и ее корреляции со свойствами различных, в том числе и эпоксидных полимерных материалов [7–17]. В результате сравнения СПЭ полимеров, полученных различными методами, можно утверждать, что, в общем, они дают близкие значения и это свидетельствует о возможности использования их в практических целях с достаточной степенью надежности.

Корреляция величины СПЭ со свойствами материалов обусловлена ее непосредственной связью с межмолекулярными взаимодействиями и энергией когезии [5]. Например, для многих ненаполненных полимеров наблюдается линейная корреляция между разрушающим напряжением при растяжении и дисперсионной составляющей СПЭ [6], что позволяет оценивать их прочностные характеристики. В работе [13] установлено, что величина СПЭ пленки эпоксидного полимера обратно пропорциональна уровню внутренних напряжений и степени жестко-

сти сетки. Авторами [10–12, 15–17] проведено экспериментальное исследование широкого спектра различных полимерных композиционных материалов и установлено, что знание СПЭ, а именно, ее дисперсионной и кислотно-основной (полярной) составляющих, позволяет прогнозировать и направленно регулировать адгезионное взаимодействие на границе раздела фаз между композитом и подложкой.

Теоретическое и экспериментальное обоснование связи СПЭ с межфазными взаимодействиями в наполненных полимерных материалах рассмотрено в работах [7–9]. Влияние природы поверхности, размера частиц и содержания наполнителя на величину СПЭ композиционных материалов отмечалось в работах [8–10, 18]. Полученные результаты имеют отрывочный, частный характер и не позволяют сделать обобщающие выводы о степени этого влияния. Поэтому дальнейшее исследование, прогнозирование и регулирование СПЭ полимерных композитов, содержащих наполнители, является важной научно-практической задачей, позволяющей получать композиционные материалы с заданными свойствами.

Цель работы – прогнозирование закономерностей изменения СПЭ и ее составляющих для эпоксиполимерных композиционных материалов в зависимости от природы и содержания наполнителя. Установление возможности направленного регулирования свойств полимерных материалов с использованием СПЭ.

⁺ – E-mail: u_danchenko@ukr.net

Материалы и методы исследования

Известно, что СПЭ твердой поверхности характеризуется некомпенсированной поверхностной энергией на границе раздела фаз «твердое тело – газ». Расчеты и определение ее количественных значений в данный момент теоретически обоснованы и базируются, в основном, на экспериментальном измерении контактных углов смачивания поверхности жидкостями с различным поверхностным натяжением и полярностью [1–4]. В этом случае определяется СПЭ готовых композиционных материалов и заранее спрогнозировать ее величину можно только приблизительно. Кроме того, этот подход не экономичен, так как предполагает большое количество экспериментальных исследований и дальнейших расчетов.

В соответствии с теорией Фоукса [19, 20] СПЭ (γ_s) любой твердой поверхности (полимерной в том числе) аддитивно выражается суммой составляющих, каждая из которых отражает специфические межмолекулярные взаимодействия в твердом теле:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p + \gamma_s^h + \gamma_s^i + \gamma_s^{ab} + \gamma_s^o, \quad (1)$$

где γ_s^d , γ_s^p , γ_s^h , γ_s^i , γ_s^{ab} – составляющие СПЭ, которые характеризуют дисперсионные, полярные, водородные (связи), индукционные и кислотно-основные взаимодействия соответственно; γ_s^o – относится ко всем другим, неучтенным взаимодействиям.

Согласно [21–23] дисперсионная составляющая СПЭ (γ_s^d) (или Лифшица-Ван-дер-Ваальса) объединяет в себе энергию дисперсионных, индукционных и полярных взаимодействий. При этом считается, что $\gamma_s^d \gg \gamma_s^p$ и $\gamma_s^d \gg \gamma_s^i$. Оставшиеся слагаемые выражения (1) авторами были объединены в кислотно-основную составляющую СПЭ (γ_s^{ab}). Таким образом, выражение для СПЭ упростилось до двух слагаемых:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{ab} \quad (2)$$

Известно, что в наполненных оксидных композитах структура полимера формируется под воздействием поверхности наполнителя и механизм межфазного взаимодействия сложен и полностью не ясен. В случае использования неорганических минеральных наполнителей с высокой поверхностной энергией, это влияние существенно. В наполненных оксидных композиционных материалах определяют три типа влияния межфазных взаимодействий на свойства композитов: поверхностное, объемное и влияние на диффузионные процессы [24]. Отмечается, что при анализе необходимо учитывать все три вида влияния. Однако, в высоконаполненных композитах, которые часто используются в качестве покрытий, мастик и инъекционных материалов, очевидно, будет преобладать влияние межфазных поверхностных взаимодействий. Поверхностное межмолекулярное взаимодействие является наиболее существенным, а его кислотно-основной механизм определяется наличием гидроксильно-гидратной оболочки активных центров на поверхности минеральных наполнителей. Исследованиями [25] показано, что основными факторами этого

влияния являются общее количество поверхностных активных центров и их кислотно-основное соотношение, характеризующее общий кислотный, основной или нейтральный характер поверхности наполнителя.

Таким образом, если допустить, что в наполненных композитах величина СПЭ в значительной степени определяется процессами на поверхности раздела фаз, то ее составляющие также будут результатом межмолекулярного адгезионного взаимодействия между двумя фазами – связующим и наполнителем. При этом допущении, учитывая только межфазные взаимодействия на границе раздела «полимер – наполнитель», можно смоделировать изменение поверхностных энергетических характеристик наполненных композитов в зависимости от природы наполнителя и степени наполнения.

Как известно, дисперсионная составляющая энергии адгезионного взаимодействия двух фаз (γ_n^d), обусловленная взаимодействием молекул за счет их мгновенных диполей, рассчитывается из среднегеометрического значения [19, 20]:

$$\gamma_n^d = \gamma_c^d + \gamma_n^d - 2(\gamma_c^d \gamma_n^d)^{1/2} = [(\gamma_c^d)^{1/2} - (\gamma_n^d)^{1/2}]^2, \quad (3)$$

где γ_c^d , γ_n^d – дисперсионная составляющая СПЭ связующего, отвержденного без наполнителя, и наполнителя соответственно.

Кислотно-основная составляющая энергии адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз (γ_n^{ab}) рассчитывается из комбинационного правила [22–23]:

$$\gamma_n^{ab} = 2[(\gamma_c^a)^{1/2} - (\gamma_n^a)^{1/2}] \cdot [(\gamma_c^b)^{1/2} - (\gamma_n^b)^{1/2}], \quad (4)$$

где γ_c^a , γ_n^a – кислотные и γ_c^b , γ_n^b – основные компоненты кислотно-основной составляющей СПЭ связующего и наполнителя соответственно.

Величина СПЭ (γ_n) полимерного композита является суммой:

$$\gamma_n = \gamma_n^d + \gamma_n^{ab}. \quad (5)$$

С целью исследования влияния межфазных взаимодействий в выражения (3) и (4) были введены две переменные: ω – объемная доля наполнителя в композиции и Q – кислотно-основное соотношение, характеризующее общий характер поверхности наполнителя, которое рассчитывается по формуле:

$$Q = (\gamma_n^a)^{1/2} / (\gamma_n^b)^{1/2}. \quad (6)$$

В случае $Q > 1$ поверхность наполнителя имеет преимущественно кислотный характер, если $Q < 1$, преимущественно основной, а при $Q \approx 1$ общий характер поверхности можно считать нейтральным.

После преобразований выражение (3) приобретает вид:

$$\gamma_n^d = \gamma_c^d - 2\omega[\gamma_c^d + (\gamma_c^d \gamma_n^d)^{1/2}] + \omega^2[\gamma_c^d + 2 \cdot (\gamma_c^d \gamma_n^d)^{1/2} + \gamma_n^d], \quad (7)$$

а выражение (4) преобразуется в следующее:

$$\gamma_n^{ab} = 2(\gamma_c^a)^{1/2} \cdot (\gamma_c^b)^{1/2} - 2\omega[2(\gamma_c^a)^{1/2} \cdot (\gamma_c^b)^{1/2} + (\gamma_c^a)^{1/2} \times (\gamma_n^b)^{1/2} + Q(\gamma_c^b)^{1/2} \cdot (\gamma_n^a)^{1/2}] + 2\omega^2[(\gamma_c^a)^{1/2} \cdot (\gamma_n^b)^{1/2} + (\gamma_c^a)^{1/2} \cdot (\gamma_c^b)^{1/2} + Q(\gamma_c^b)^{1/2} \cdot (\gamma_n^a)^{1/2} + Q \gamma_n^b] \quad (8)$$

В полученных моделях оценить влияние параметров ω и Q на величины γ_n^d и γ_n^{ab} по алгебраическому виду выражений (7) и (8) довольно сложно и для прогнозирования этого влияния удобно использование поверхностей отклика и графических зависимостей. Для получения поверхностей отклика применялась прикладная программа математической обработки и вычислений Mathcad 15.0.

Вычисления проводились на примере двух эпоксиполимерных связующих, составляющие СПЭ которых экспериментально определены в [10]. Оба связующих получены на основе эпоксидиановой смолы марки ЭД-20, отвержденной диэтилтриамином марки ДЭТА и комплексным соединением на основе кислот Льюиса (КС) бис[три(2-хлорпропил)фосфат] дихлорцинком. Значения составляющих СПЭ связующих приведены в табл. 1.

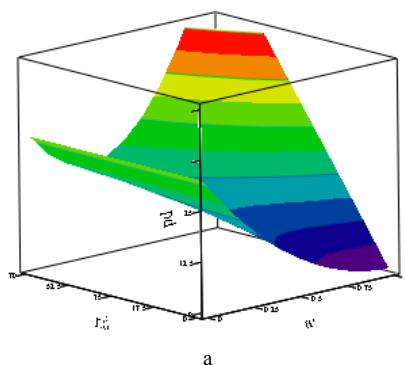
Таблица 1 – Значения СПЭ связующих, мДж/м² [10]

Связующее	γ_c	γ_c^d	γ_c^a	γ_c^b	γ_c^{ab}
ЭД-20+ДЭТА	39,1	32,4	7,5	1,5	6,8
ЭД-20+КС	33,3	32,0	0,2	2,1	1,3

Объемное содержание наполнителя варьировалось от 0 до 1. Диапазон значений Q , γ_n^d , γ_n^a , γ_n^b определялся в соответствии с известными значениями составляющих СПЭ для некоторых наиболее используемых наполнителей [3, 10, 26, 27]. Значения СПЭ и ее составляющих для наполнителей, используемые в расчетах, приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Значения СПЭ наполнителей, мДж/м²

Наполнитель	γ_n^d	γ_n^a	γ_n^b	Q	Источник
стекло	34,0	1,0	64,2	0,13	[26]
	32,7	1,3	47,5	0,16	[3]
тальк	5,9	26,0	22,5	1,08	[10]
	31,5	2,4	2,7	0,94	[26]
рутил	15,5	21,9	24,6	0,94	[10]
бентонит	14,5	23,1	16,4	1,19	[10]
мусковит	36,5	0,2	57,7	0,06	[26]
	47,6	0,6	544,7	0,03	[27]
монтмориллонит	41,2	1,5	33,3	0,21	[26]
	42,9	1,6	80,4	0,14	[27]



Анализируя данные табл. 2 можно отметить удовлетворительную сходимость значений СПЭ, полученных разными авторами, например, для стекла и монтмориллонита. Существенно, более чем на порядок, отличаются данные для талька и для мусковита (γ_n^b). Тем не менее, рассчитанные значения Q очень близки и отражают общий кислотно-основной характер поверхностей. Можно сделать вывод, что мусковит отличается сильноосновной поверхностью, стекло и монтмориллонит – слабоосновной, бентонит – слабокислотной, а рутил и тальк имеют преимущественно нейтральный характер.

Результаты и их обсуждение

Поверхности отклика и графики изменения дисперсионной составляющей СПЭ эпоксиполимерных композитов (γ_n^d) в зависимости от объемного содержания наполнителя (ω) и его дисперсионной составляющей СПЭ (γ_n^d) представлены на рис. 1.

Как видно, при введении наполнителей с небольшой дисперсионной составляющей СПЭ ($\gamma_n^d = 0-20$ мДж/м²) в области наполнения $\omega = 0-0,5$ дисперсионная составляющая СПЭ композита стабильно уменьшается. В области небольшого содержания наполнителя (до $\omega = 0,2$) γ_n^d уменьшается во всех случаях. При введении наполнителей с высокими значениями $\gamma_n^d \geq 50$ в области наполнения $\omega = 0,2-0,5$, γ_n^d резко возрастает. Во всех случаях (кроме $\gamma_n^d = 0$) наблюдаются экстремальные зависимости и чем больше значение γ_n^d , тем ярче выражено минимальное значение γ_n^d . Экстремальный характер зависимостей говорит о корреляции СПЭ с некоторыми свойствами полимеров (прочность, стойкость к агрессивным средам, адгезионная прочность к различным поверхностям), зависимости которых от содержания наполнителя также, в большинстве случаев, имеют экстремумы.

На рис. 2 представлены графики, отражающие влияние природы наполнителя (его дисперсионной составляющей СПЭ) на γ_n^d эпоксиполимерного композита ЭД-20+ДЭТА. Видно, что при степени наполнения до $\omega = 0,2$ природа наполнителя и значение его дисперсионной составляющей практически

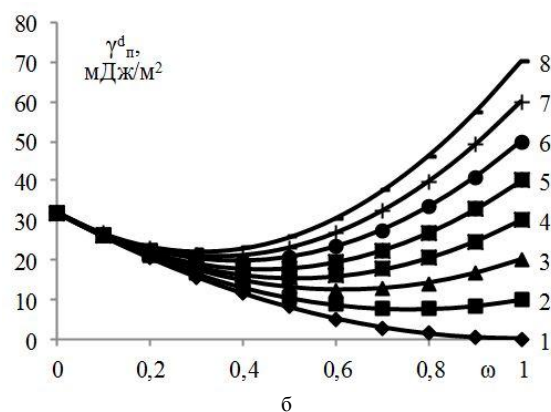
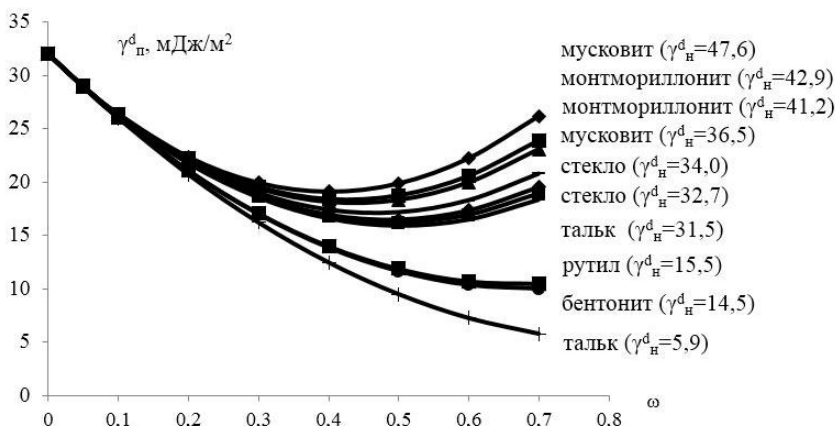


Рисунок 1 – Изменение дисперсионной составляющей СПЭ эпоксиполимерного композита (ЭД-20+ДЭТА) γ_n^d от объемной доли наполнителя ω и его дисперсионной составляющей СПЭ: $\gamma_n^d = 0(1), 10(2), 20(3), 30(4), 40(5), 50(6), 60(7), 70(8)$ мДж/м²

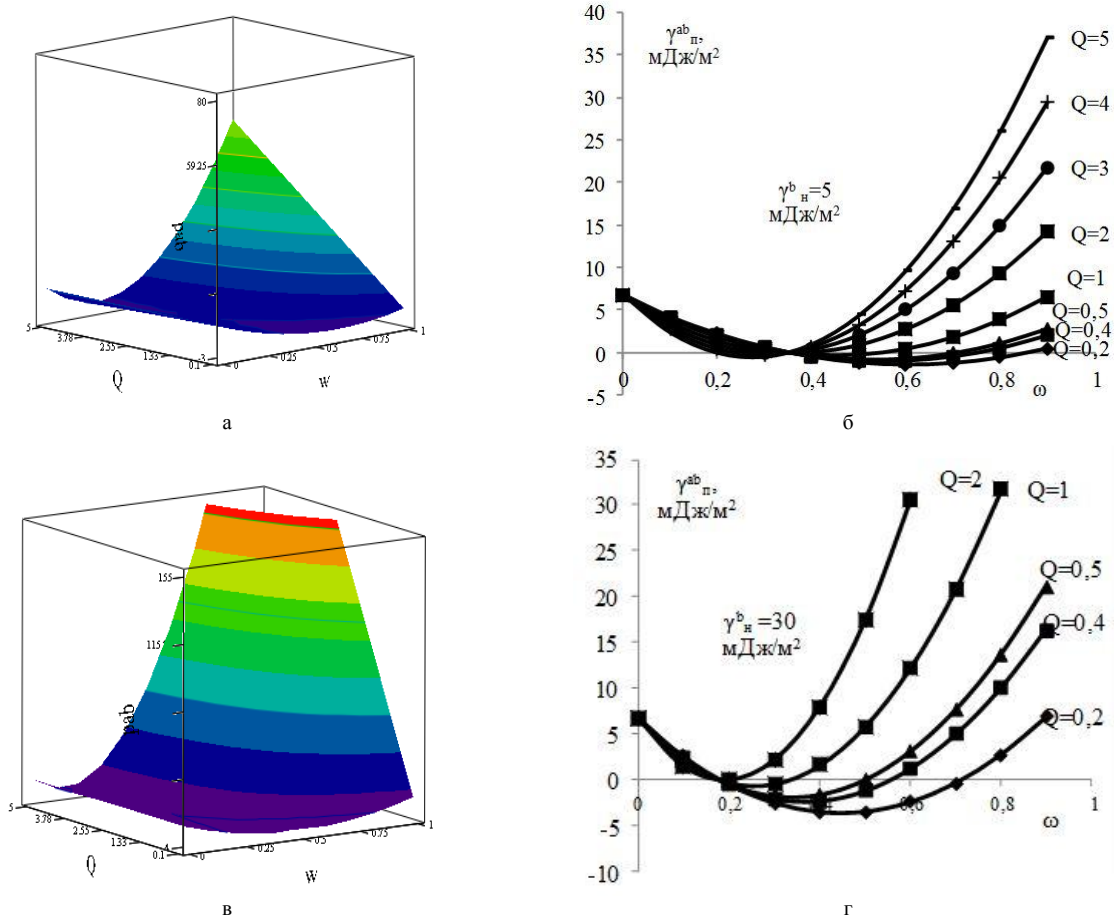
Рисунок 2 – Изменение дисперсионной составляющей СПЭ эпоксиполимерного композита (ЭД-20+ДЭТА) γ^d_n с различными наполнителями

ски не имеет значения. Она немного сказывается при содержании наполнителя от 0,2 и более.

Из представленных графиков также следует, что степень влияния природы поверхности наполнителя на значение γ^d_n тем больше, чем меньше значение его дисперсионной составляющей СПЭ γ^d_n . Поэтому, учитывая непосредственную связь СПЭ композитов с прочностными характеристиками, очевидно, что для повышения прочности эпоксиполимерных композитов необходимо подбирать наполнители таким образом, чтобы их значения дисперсионной составляющей СПЭ

были высоки, на уровне $\gamma^d_n \geq 50$ мДж/м². Кроме того, достаточно большое значение γ^d_n является свидетельством гидрофобности поверхности, и, возможно, может служить критерием высокой или удовлетворительной стойкости материала к воздействию влаги, водных растворов, а также полярных растворителей.

Поверхности отклика и графики зависимости кислотно-основной составляющей СПЭ эпоксиполимерных композитов (γ^{ab}_n) от природы и объемного содержания наполнителя (ω) представлены на рис. 3–4.

Рисунок 3 – Изменение кислотно-основной составляющей СПЭ эпоксиполимерного композита (ЭД-20+ДЭТА) γ^{ab}_n от объемной доли наполнителя ω и его поверхностных кислотно-основных свойств

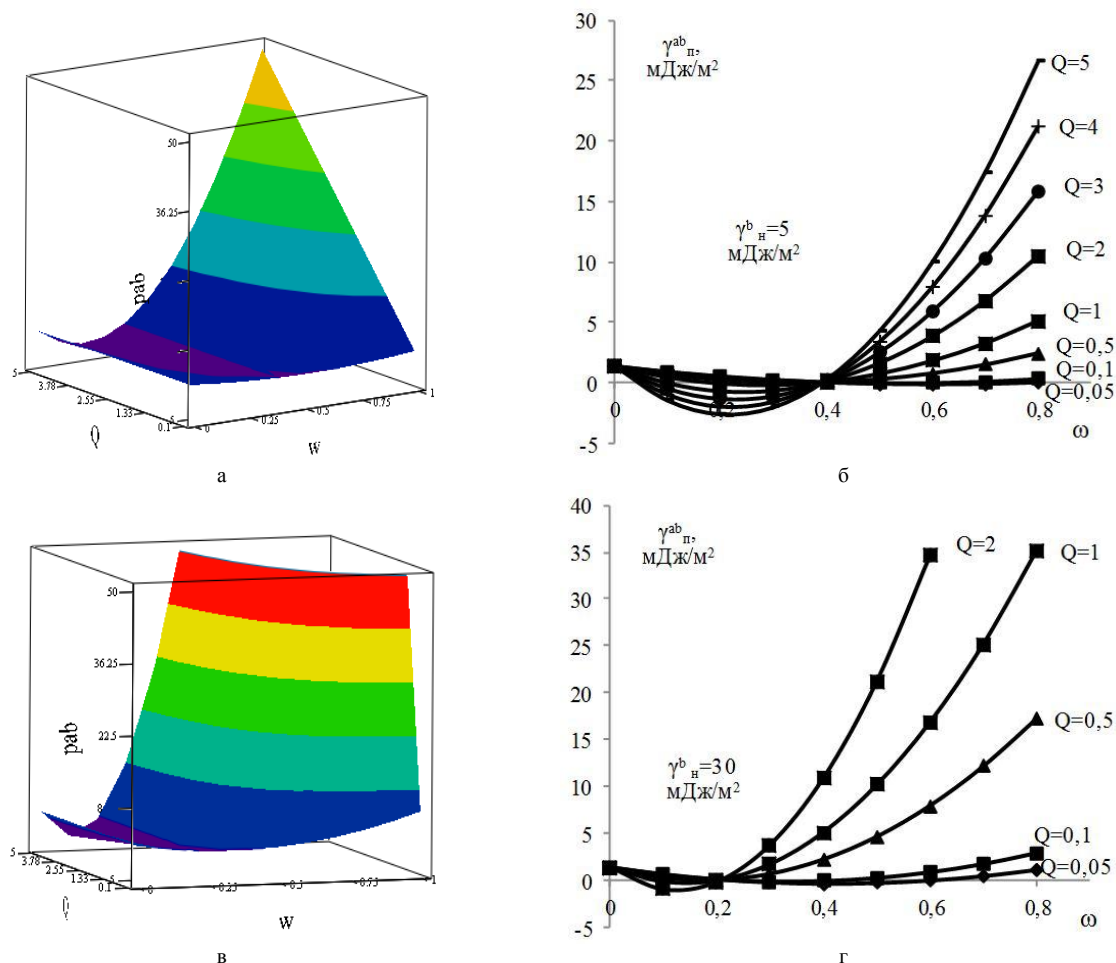


Рисунок 4 – Изменение кислотно-основной составляющей СПЭ эпоксиполимерного композита (ЭД-20+КС) $\gamma_{\text{н}}^{\text{аб}}$ от объемной доли наполнителя ω и его поверхностных кислотно-основных свойств.

Из представленных зависимостей следует, что поверхность минеральных наполнителей, характеризующаяся большими значениями кислотно-основной составляющей СПЭ, оказывает существенно большее влияние на эту составляющую СПЭ эпоксиполимера, чем на дисперсионную. Во всех случаях наблюдается экстремальный характер зависимостей. При введении небольших количеств наполнителя $\gamma_{\text{н}}^{\text{аб}}$ резко уменьшается и, переходя в отрицательную область, достигает минимума. В точке $\gamma_{\text{н}}^{\text{аб}} \approx 0$, при определенном содержании наполнителя, то есть когда СПЭ композита характеризуется только дисперсионной составляющей, все зависимости пересекаются. Из графиков видно, что в области наполнения до этой точки основным фактором выступают численные значения кислотно-основных составляющих СПЭ связующего. В этой точке при взаимодействии полимера и поверхности наполнителя, наступает своеобразная взаимная «нейтрализация» кислотно-основных составляющих полимера. Дальнейшее изменение $\gamma_{\text{н}}^{\text{аб}}$, зависит от параметра Q , характеризующего кислотно-основную функцию поверхности наполнителя. Чем больше значение Q отклоняется от 1, то есть чем более кислотной или основной является поверхность наполнителя, тем сильнее это влияние. При $Q \approx 1$, то есть для наполни-

телей с нейтральной поверхностью, степень влияния на $\gamma_{\text{н}}^{\text{аб}}$ определяется только общим количеством активных центров, которое отражается значением $\gamma_{\text{н}}^{\text{б}}$. Вероятно, что отрицательными значениями $\gamma_{\text{н}}^{\text{аб}} < 0$ характеризуются композиты преимущественно с основным характером поверхности, а положительными значениями $\gamma_{\text{н}}^{\text{аб}} > 0$ – с кислотным. Также необходимо отметить, что на величину $\gamma_{\text{н}}^{\text{аб}}$ существенно влияет $\gamma_{\text{н}}^{\text{б}}$, которое отражает поверхностную активность наполнителя и дает представление об общем количестве поверхностных активных центров. Соответственно, чем больше значение $\gamma_{\text{н}}^{\text{б}}$, тем более активной поверхностью обладает наполнитель, и тем больший рост $\gamma_{\text{н}}^{\text{аб}}$ наблюдается при увеличении его содержания. На рис. 5–7 представлены зависимости изменения $\gamma_{\text{н}}^{\text{аб}}$ эпоксиполимерных композитов при введении некоторых наполнителей.

Используя полученные зависимости можно спрогнозировать СПЭ наполненных композитов, а также степень гидрофобности и кислотно-основной характер их поверхностей. Диапазоны необходимого объемного содержания наполнителя в эпоксиполимерных композитах для получения композитов с различными поверхностными характеристиками представлены в табл. 3–5.

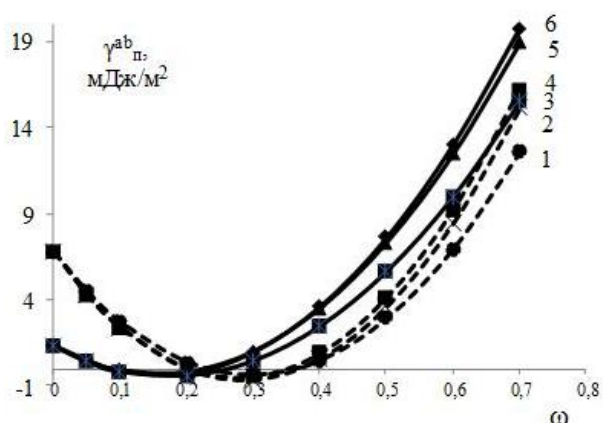


Рисунок 5 – Изменение кислотно-основной составляющей СПЭ $\gamma_{п}^{ab}$ эпоксиполимерных композитов ЭД-20+ДЭТА (1,2,3) и ЭД-20+КС (4,5,6) при введении бентонита (1,4), рутила (2,5) и талька (Q=1,08) (3,6).

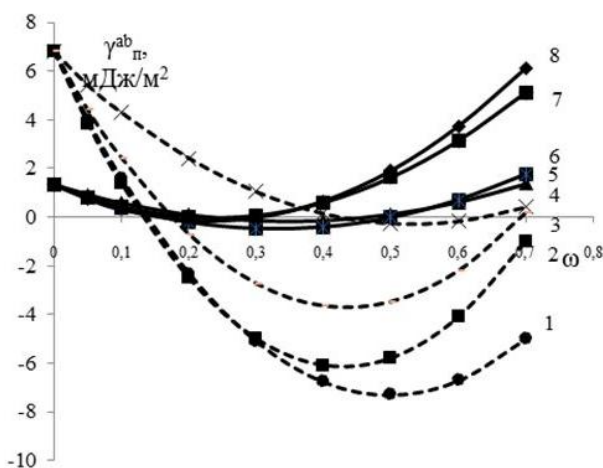


Рисунок 6 – Изменение кислотно-основной составляющей СПЭ $\gamma_{п}^{ab}$ эпоксиполимерных композитов ЭД-20+ДЭТА (1,2,3,4) и ЭД-20+КС (5,6,7,8) при введении мусковита (Q=0,06) (1,6), стекла (Q=0,13) (2,8), монтмориллонита (Q=0,21) (3,7) и талька (Q=0,94) (4,5).

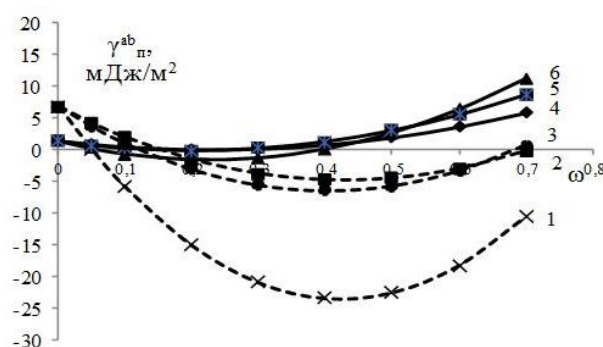


Рисунок 7 – Изменение кислотно-основной составляющей СПЭ $\gamma_{п}^{ab}$ эпоксиполимерных композитов ЭД-20+ДЭТА (1,2,3) и ЭД-20+КС (4,5,6) при введении мусковита (Q=0,03) (1,6), стекла (Q=0,16) (2,4) и монтмориллонита (Q=0,14) (3,5).

Результаты табл. 3–5 свидетельствуют о том, что изменяя объемное содержание наполнителя, можно регулировать СПЭ эпоксиполимерных композитов и получать материалы с заданными поверхностными характеристиками. Поверхности с

гидрофобными ($\gamma_{п}^{ab} \approx 0$) или кислотными ($\gamma_{п}^{ab} > 0$) свойствами можно получить при использовании любого из рассмотренных наполнителей, но при определенном его содержании (табл. 3, 4).

Таблица 3 – Значения ω наполнителей для получения композитов с гидрофобной поверхностью ($\gamma_{п}^{ab} \approx 0$)

Наполнитель	Q	(ЭД-20+ДЭТА)	(ЭД-20+КС)
стекло	0,13	0,1-0,15	0,1-0,3
	0,16	0,1-0,15	0,05-0,35
тальк	1,08	0,2-0,4	0,05-0,25
	0,94	0,4-0,7	0,1-0,5
рутил	0,94	0,2-0,35	0,05-0,25
бентонит	1,19	0,2-0,4	0,05-0,3
мусковит	0,06	0,13-0,15	0,1-0,5
	0,03	0,05	0,05
монтмориллонит	0,21	0,15-0,18	0,1-0,3
	0,14	0,15	0,05-0,35

Таблица 4 – Значения ω наполнителей для получения композитов преимущественно с кислотной поверхностью ($\gamma_{п}^{ab} > 0$)

Наполнитель	Q	(ЭД-20+ДЭТА)	(ЭД-20+КС)
стекло	0,13	<0,1	<0,1; >0,4
	0,16	<0,1	<0,05; >0,35
тальк	1,08	<0,2; >0,4	<0,05; >0,25
	0,94	<0,4	<0,1; >0,5
рутил	0,94	<0,2; >0,4	<0,05; >0,3
бентонит	1,19	<0,2; >0,4	<0,05; >0,3
мусковит	0,06	<0,1	<0,1; >0,5
	0,03	<0,05	>0,4
монтмориллонит	0,21	<0,1	<0,1; >0,3
	0,14	<0,1	>0,4

Таблица 5 – Значения ω наполнителей для получения композитов преимущественно с основной поверхностью ($\gamma_{п}^{ab} < 0$)

Наполнитель	Q	(ЭД-20+ДЭТА)	(ЭД-20+КС)
стекло	0,13	0,15-0,7	-
	0,16	0,15-0,6	-
тальк	1,08	-	-
	0,94	0,4-0,5	0,1-0,5
рутил	0,94	-	-
бентонит	1,19	-	-
мусковит	0,06	0,15-0,7	-
	0,03	0,05-0,7	-
монтмориллонит	0,21	0,2-0,6	-
	0,14	0,2-0,6	-

Композиты на основе ЭД-20+ДЭТА, характеризующиеся основными поверхностными свойствами, могут быть получены при использовании стекла, мусковита, монтмориллонита и талька, а на основе ЭД-20+КС только при наполнении тальком (табл. 5). Полученные результаты обусловлены высокими значениями основной составляющей СПЭ $\gamma_{п}^b$ для этих наполнителей (33–544 мДж/м²). При

введении рутила, бентонита и талька в композиты, можно получить эпоксиполимерные материалы только с кислотными поверхностными свойствами. Это связано с тем, что у этих наполнителей основные составляющие СПЭ γ_n^b имеют небольшие значения (24, 6; 16,4 и 2,7 мДж/м², соответственно).

Выводы

Таким образом, в результате исследований предложены математические модели и определены зависимости поверхностных энергетических характеристик наполненных эпоксиполимерных композитов, с помощью которых можно прогнозировать их изменение при наполнении минеральными наполнителями с различными кислотно-основными свойствами поверхности. Полученные модели позволяют регулировать изменение СПЭ композитов и ее дисперсионной и кислотно-основной составляющих с помощью дисперсных минеральных наполнителей. Показано, что во всех случаях зависимость СПЭ эпоксиполимеров от количества наполнителя имеет экстремальный характер. Этот факт подтверждает корреляцию некоторых эксплуатационных свойств наполненных полимеров с их энергетическим состоянием поверхности, то есть с величиной СПЭ и ее составляющими.

Необходимо отметить, что результаты, полученные с помощью предложенных моделей, могут отличаться от экспериментальных. Отклонение обусловлено тем, что, как было отмечено выше, предложенные модели не учитывают объемное и диффузионное влияние наполнителя на структуру и поверхностные энергетические характеристики эпоксиполимерных композитов. Кроме того, необходимо помнить, что данная модель предусматривает полный контакт (100% смачивание поверхности наполнителя связующим), что на практике практически неосуществимо. Тем не менее, представленные зависимости отражают общие закономерности изменения поверхностных характеристик полимерных композитов и могут применяться для предварительной оценки их эксплуатационных свойств.

Обозначения

СПЭ – свободная поверхностная энергия; ЭД-20 – марка эпоксидианового олигомера (смола); ДЭТА – диэтилентриамин; КС – комплексное соединение на основе кислот Льюиса бис[три(2-хлорпропил)фосфат] дихлорцинк; γ_s – СПЭ твердой поверхности; γ_s^d , γ_s^p , γ_s^h , γ_s^i , γ_s^{ab} – составляющие СПЭ твердой поверхности: дисперсионные, полярные, водородные, индукционные и кислотно-основные; γ_s^o – составляющие неучтенных взаимодействий; γ_n – СПЭ эпоксиполимерного композита; γ_n^d , γ_n^h – дисперсионная составляющая СПЭ композита и наполнителя; γ_n^{ab} , $\gamma_n^{ab_c}$ – кислотно-основная составляющая СПЭ композита и связующего; γ_c^b , γ_n^b – основная составляющая СПЭ связующего и наполнителя; γ_c^a , γ_n^a – кислотная составляющая СПЭ свя-

зующего и наполнителя; ω – объемная доля наполнителя в композите; Q – кислотно-основное соотношение или параметр, характеризующий общий характер поверхности наполнителя.

Литература

- Zenkiewicz M. Methods for the calculation of surface free energy of solids // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2007. – Vol. 24, Issue 1, Sept. – P.137–145.
- Hansen F.K. The Measurement of surface energy of polymer by means of contact angles of liquids on solid surfaces // Department of Chemistry University of Oslo. – 2004. – 12p.
- Hejda F., Solar P., Kousal J. Surface free energy determination by contact angle measurements – a comparison of various approaches // WDS'10 Proceeding of Contributed Papers. Part III. – 2010. – P. 25–30.
- Good R. J., van Oss C. J. The Modern Theory of Contact Angles and the Hydrogen bond Components of Surface Energies. In: G. I. Loeb; M. E. Schrader (Hrg.): Modern approaches to wettability. – 1992. – P. 1–27.
- Пугачевич П.П., Бегларов Э.М., Лавыгин И.А. Поверхностные явления в полимерах. – М.: Химия, 1982. – 200с.
- Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. – К.: Наукова думка, 1980. – 260с.
- Chaudhury Manoj K. Interfacial interaction between low-energy surfaces // Materials Science and Engineering. – 1996. – R16. – P. 97–159.
- Drelich J., Miller J.D. A critical review of wetting and adhesion phenomena in the preparation of polymer-mineral composites // Minerals and Metallurgical Processing. – 1995. – V.12. №4. – P. 197–204.
- Li Fei-Zhou, Lu Zheng-Lin, Yang Zhi-Huai, Qi Kai Surface interaction energy of ceramic materials with epoxy resin // Polimery. – 2015. – V. 60, № 7–8. – P. 468–471.
- Старостина И.А., Стоянов О.В. Кислотно-основные взаимодействия и адгезия в металл-полимерных системах. – Казань: Изд-во Казан. гос. Технол. ун-та, 2010. – 200с.
- Запунная К.В., Тодосийчук Т.Т., Липатов Ю.С., Семенов Г.М., Ященко Л.Н. Влияние старения на адгезионную прочность клеевых соединений // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – №3. – С.178–182.
- Шарковский В.А., Трифионов В.З., Остапенко Е.И. Оценка уровня адгезии некоторых защитных покрытий и эпоксидных полимеров // Пластические массы. – 2001. – №4. – С.12–17.
- Черкасова Н.Г., Мокиенко Р.Л., Михайлова О.И. Исследование влияния состава и режима отверждения на поверхностную энергию эпоксиполимера // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – №3. – С.241–244.
- Барабаш Е.С., Попов Ю.В., Данченко Ю.М. Влияние модифицирующих добавок на адгезионную способность эпоксиаминных связующих к алюмоборсиликатному стеклу и стали // Науковий вісник будівництва. – 2015. – №4(82). – С.122–128.
- Строганов В.Ф., Строганов И.В., Ахметшин А.С., Стоянов О.В., Старостина И.А. Эпоксиполимерные адгезионные праймеры в антикоррозионной изоляции трубопроводов // Изв. КГАСУ. – 2010. – №1. – С.342–346.
- Мельникова Н.Б., Игнатов В.И., Должикова В.Д., Сумм Б.Д. Межфазная энергия на границе раздела «полимер-жидкость» как критерий адгезионных свойств полиимидов // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. – 1998. – Т.39, №6. – С.413–417.
- Тихонов В.П. К оценке работы адгезии, когезии и поверхностного натяжения высоковязких и твердых тел // Колл. журн. – 1991. – Т.53, №3. – С.552–558.
- Zapata-Massot C., Le Boley N. Effect of the mineral filler on the surface properties of co-ground polymeric composites // Part. Part. Charact. – 2007. – №24. – P. 339–344.
- Fowkes F.M. Attractive forces at interfaces // Industrial and Engineering Chemistry. – 1964. – №56. – P. 40–52.
- Fowkes F.M. Donor-acceptor interactions at interfaces //

- Journal of Adhesion. – 1972. – №4. – P. 155–159.
21. van Oss C.J. Interfacial forces in aqueous media. – New York: Marcel Dekker, 1994. – 1212 p.
22. van Oss C.J., Good R.J., Chaudhury M.K. The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in “hydrophobic interactions” between biopolymers and low energy surface // Journal of Colloid and Interface Scienc. – 1986. – № 111. – P. 378–390.
23. van Oss C.J., Chaudhury M.K., Good R.J. Interfacial Lifshits-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems // Chemical Review. – 1988. – № 88. – P. 927–940.
24. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиты. – М.: Химия, 1982. – 232 с.
25. Данченко Ю.М., Попов Ю.В., Барабаш О.С. Вплив кислотно-основних властивостей поверхні полі мінеральних наповнювачів на структуру та характеристики епоксидних композитів // Вопросы химии и химической технологии. – 2016. – Т.3(107). – С.53–60.
26. van Oss C.J., Giese R.F. The hydrophilicity and hydrophobicity of clay minerals // Clays and Clay Minerals. – 1995. – V.43. – № 4. – P. 474–477.
27. Miller C.M. Adhesion and the surface energy components of natural minerals and aggregates. Submitted to the Office of Graduate Studies of Texas A&M University in partial fulfillment of the requirement for the degree of Master of Science. – 2010. – 218 p.

Yu. M. Danchenko

Regulation of free surface energy of epoxy polymer materials using mineral fillers

Mathematical models are proposed and the dependences of the surface energy characteristics of filled epoxy polymer composites with which they can be predicted to change when filled with mineral fillers with various acid-base properties of the surface are determined. The obtained models allow regulating the change in free surface energy of composites and its dispersion and acid-base constituents. The possibility of producing epoxy polymer composite materials with a predominantly hydrophobic, acidic or basic surface is shown.

Keywords: epoxy polymer materials, mineral fillers, interfacial interactions, free surface energy, acid-base properties.

Поступила в редакцию 05.06.2017.

© Ю. М. Данченко, 2017