

УДК 667.64:678.026

П.Д.Стухляк¹, О.І.Редько²¹Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя²Луцький національний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПРИРОДИ НАПОВНЮВАЧІВ – ВІДХОДІВ ПРОМИСЛОВОГО ВИРОБНИЦТВА НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛАСТИФІКОВАНИХ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ

Дослідження впливу природи наповнювачів – відходів промислового виробництва на фізико-механічні властивості пластифікованих епоксидних композитів. У роботі досліджено вплив природи наповнювачів – відходів промислового виробництва на фізико-механічні властивості епоксидних композитів. Показано, що для підвищення когезійної міцності матеріалів у пластифікований зв'язувач необхідно вводити частки зольних мікросфер та карбїду кремнію з дисперсністю 63мкм. Встановлено оптимальний вміст зольних мікросфер 20-40мас.ч. і часток карбїду кремнію 50-60мас.ч., введення котрих у епоксидний зв'язувач забезпечує збільшення модуля пружності та руйнівного напруження при згинанні і ударної в'язкості матеріалів. Доведено, що для поліпшення когезійних властивостей композитів необхідно додатково вводити у зв'язувач 5-15мас.ч. спіненого вермикулїта (10-20мкм).

Ключові слова: епоксидний зв'язувач, наповнювач, матриця, композит, зовнішні поверхневі шари.

Постановка проблеми. Для збільшення ресурсу роботи технологічного устаткування, котре експлуатують у виробничих умовах при дії агресивних середовищ і гідроабразивного зношування, використовують полімерні композитні матеріали (КМ) у вигляді захисних покриттів. Відомо, що нанесення на деталі обладнання полімерних КМ, порівняно з електролітичними чи дифузійними покриттями, дозволяє збільшити термін експлуатації устаткування у 2...3 рази [1]. При цьому для них характерні високі показники залишкових напружень і термічного коефіцієнта лінійного розширення, а також недостатні реологічні властивості: течія і тиксотропія. Поліпшення наведених вище показників, а також фізико-механічних властивостей епоксидних матриць досягають введенням пластифікаторів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відомо, що при зшиванні формується композит з надмолекулярною глобулярною чи фібрилярною структурою, а це, у свою чергу, дозволяє збільшити вміст гель-фракції, а, отже, поліпшити їх когезійні та адгезійні властивості [2, 3]. Встановлено, що підвищення експлуатаційних характеристик полімерних КМ досягають введенням активних до взаємодії з макромолекулами епоксидного олігомера дисперсних наповнювачів [4, 5]. Однак, важливою умовою при виборі наповнювачів є їх хімічна, термодинамічна і кінетична активність, розвинута сировинна база в Україні. При цьому важливим є попередній аналіз геометричної форми, дисперсності, топології поверхні, механічних властивостей, хімічного складу і активності (наявності каталітично і фізично-активних центрів на поверхні) дисперсних часток.

Слід зауважити, що введення дисперсних наповнювачів приводить до зміни структури полімера навколо часток – матеріал переходить у стан зовнішніх поверхневих шарів (ЗПШ). Полімер у стані ЗПШ володіє більшою ступінню зшивання, на що вказують дослідження вмісту гель-фракції і поліпшення когезійних властивостей, порівняно з властивостями матеріалу полімера в об'ємі.

Мета роботи – встановлення оптимального вмісту дисперсних часток у епоксидному композиті з максимальним переходом зв'язувача у стан зовнішніх поверхневих шарів. Для формування КМ з високими експлуатаційними характеристиками.

Матеріали і методика досліджень. Як зв'язувач вибрана епоксидна смола марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), котру затверджували поліетиленполіаміном ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78). Наповнювачі вибирали різної фізичної природи, у тому числі і ті, котрі були відходами промислового виробництва: зольні мікросфери (ЗМ), коричневий шлам (КШ), карбід кремнію (SiC), спінений вермикулїт (СВ).

При експериментальних дослідженнях використовували розроблені та стандартні методики по визначенні ударної в'язкості, модуля пружності та руйнівного напруження при згинанні, об'єму зовнішніх поверхневих шарів, оптичну та електронну мікроскопію.

Обговорення результатів експерименту. На першому етапі досліджували вплив вмісту гребодисперсних часток (63мкм): (ЗМ), (КШ) і (SiC) на фізико-механічні властивості: модуль пружності, руйнівне напруження при згині і ударну в'язкість КМ. Встановлено, що модуль пружності при згині епоксидної матриці становить $E=4,2$ ГПа (рис. 1). Введення часток забезпечує підвищення модуля пружності при згині КМ. Показано, що оптимальний вміст наповнювача ЗМ у КМ становить $q=20...40$ мас.ч. (тут і далі за текстом мас.ч. наводяться на 100мас.ч. епоксидного зв'язувача), а подальше збільшення його вмісту призводить до погіршення властивостей КМ. Введення часток ЗМ у зв'язувач забезпечує збільшення модуля пружності при згині з $E=4,2$ ГПа до $E=5,8...6,5$ ГПа. Результати дослідження руйнівного напруження при згині підтверджують достовірність отриманих результатів. Встановлено, що введення у зв'язувач часток ЗМ за оптимального вмісту ($q=20...40$ мас.ч.) зумовлює підвищення руйнівного напруження при згині з $\sigma_{зг}=7,1$ МПа до $\sigma_{зг}=15,2...18,1$ МПа (рис. 2). Збільшення вмісту часток у КМ до $q=70...80$ мас.ч. спричиняє зменшення руйнівного напруження при згині КМ до $\sigma_{зг}=13,8...14,2$ МПа.

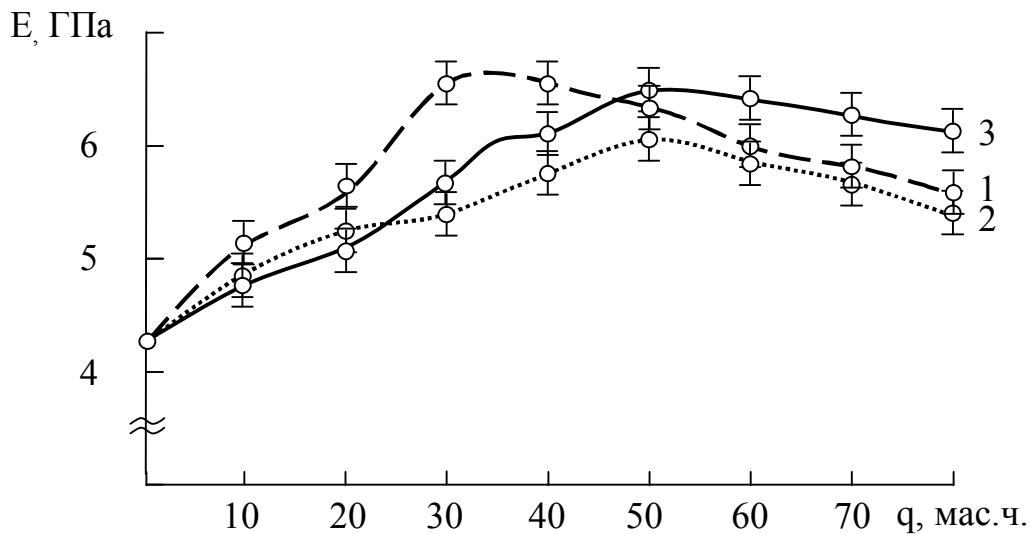


Рис. 1. Залежність модуля пружності при згинанні від вмісту дисперсного наповнювача (63мкм): 1 - ЗМ; 2 - КШ; 3 - SiC

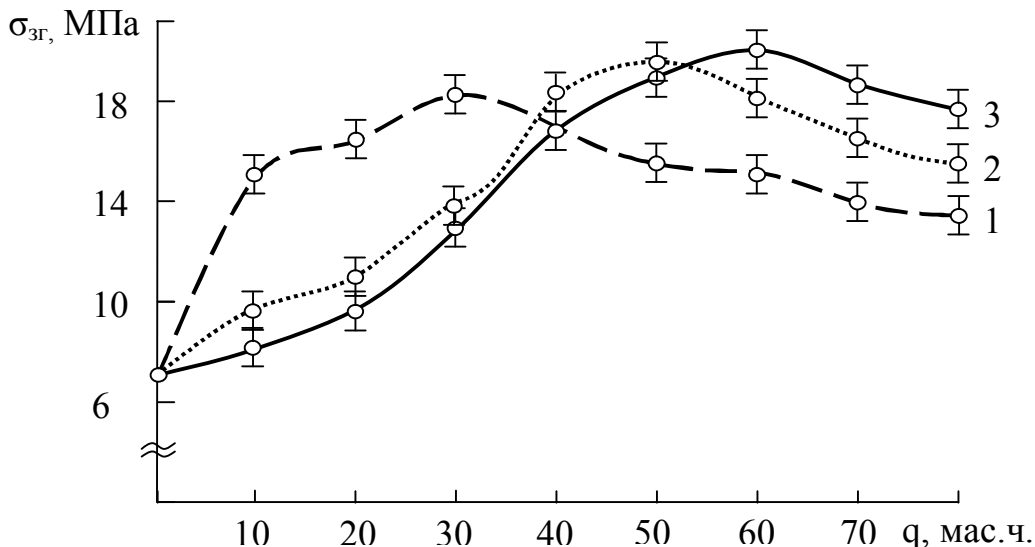


Рис. 2. Залежність руйнівного напруження при згинанні від вмісту дисперсного наповнювача (63мкм): 1 - ЗМ; 2 - КШ; 3 - SiC

Встановлено зміну швидкості структуроутворюючих процесів зшивання аморфних систем при полімеризації у присутності наповнювача. Введення наповнювача зумовлює різкий градієнт швидкості фізико-хімічних процесів у об'ємі матеріалу [6, 7]. Відбувається локалізація макромолекул і надмолекулярних структур олігомера на поверхні часток, що підвищує ступінь зшивання матриці у зовнішніх поверхневих шарах (ЗПШ). Зазначимо, що густина і ступінь зшивання матриці у ЗПШ залежать від активної площі поверхні часток. Під активною площею розуміємо ту площу поверхні часток, яка безпосередньо взаємодіє за рахунок адсорбційних, хімічних, фізичних процесів з макромолекулами зв'язувача. Недостатнє змочування часток (при відносно великому вмісті наповнювача у зв'язувачі) негативно впливає на міжфазову взаємодію у ЗПШ. У результаті при фізико-хімічній взаємодії бере участь менша кількість активних центрів на поверхні наповнювача, що зумовлює погіршення фізико-механічних властивостей КМ [8, 9].

Цікавими з наукової і практичної точки зору є результати дослідження ударної в'язкості КМ, наповнених ЗМ. Встановлено, що максимальні показники ударної в'язкості спостерігали при вмісті ЗМ $q=10-20$ мас.ч. (рис. 3).

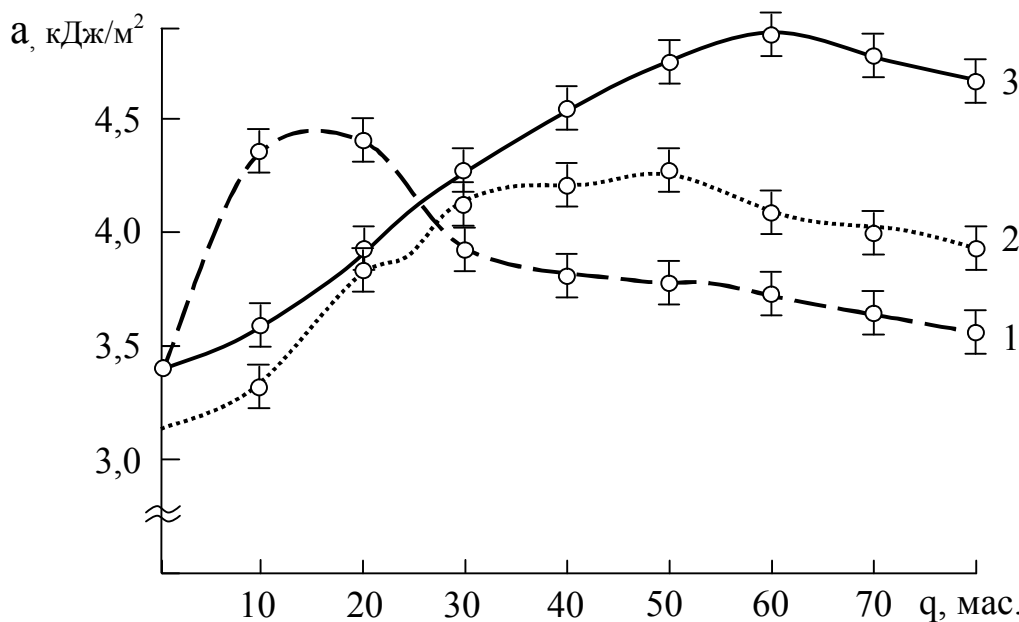


Рис. 3. Залежність ударної в'язкості від вмісту дисперсного наповнювача (63мкм): 1 - ЗМ; 2 - КШ; 3 - SiC

Введення часток при такому вмісті забезпечує підвищення ударної в'язкості з $a=3,4$ кДж/м² до $a=4,3...4,4$ кДж/м². Подальше підвищення вмісту дисперсних часток призводить до зменшення показників ударної в'язкості до $a=3,6$ кДж/м². Відсутність кореляції у матеріалі з вмістом наповнювача ЗМ для формування КМ з високими показниками ударної в'язкості ($q=10...20$ мас.ч.) і руйнівним напруженням та модулем пружності при згинанні ($q=20...40$ мас.ч.) можна пояснити таким чином. Когезійна міцність КМ, а, отже, і модуль пружності композитів та руйнівне напруження при згині визначається перебігом процесів міжфазової взаємодії у ЗПШ при формуванні матеріалів. Введення наповнювача призводить до кінетичної і термодинамічної невірноваженості системи внаслідок утворення хімічних і фізичних зв'язків на межі поділу фаз "полімер-наповнювач". Виникають залишкові напруження як у самій матриці, так і у ЗПШ. Підтвердженням цьому є результати дослідження структури КМ методами оптичної та електронної мікроскопії. Показано, що зразки не наповненого зв'язувача суттєво відрізняються характером зламу від наповненого матеріалу. (рис. 4,а). На отриманих методом електронної мікроскопії світлинах, котрі ілюструють поверхню зламу зразків матриці (рис. 5,а), спостерігали лінії сколювання (показано стрілками). Це свідчить про формування у матриці невірноваженого стану, який зумовлений наявністю надмолекулярних утворень у матриці, причому їх розподіл у одиниці об'єму є нерівномірним.

Введення часток ЗМ також зумовлює формування невірноваженого стану системи "епоксидна матриця-наповнювач". Про це свідчить форма зразків після руйнування (рис. 4,б).

Методом електронної мікроскопії показано, що введення ЗМ при оптимальному вмісті ($q=20\text{...}40\text{мас.ч.}$) формується мікроструктура КМ з рівномірним розподілом наповнювача у системі (рис. 5,б). Це опосередковано свідчить про перехід значної кількості полімеру у стан ЗПШ, внаслідок чого максимально зростають когезійні властивості а, отже, і руйнівне напруження та модуль пружності при згинанні КМ. Зазначимо, що когезійна міцність визначається міцністю зчеплення полімеру до поверхні часток у ЗПШ.

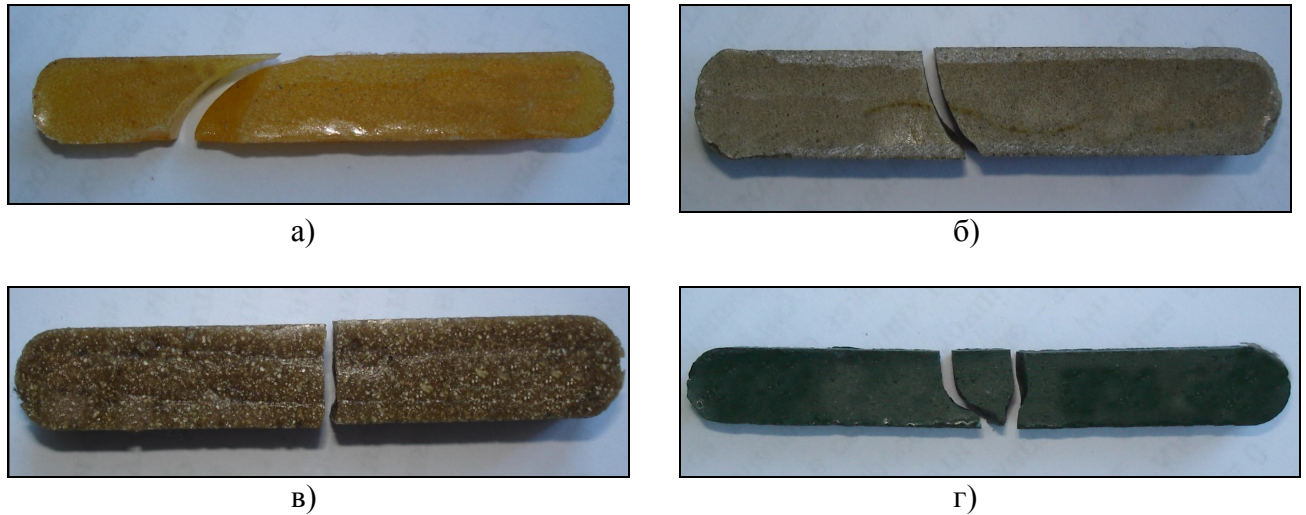
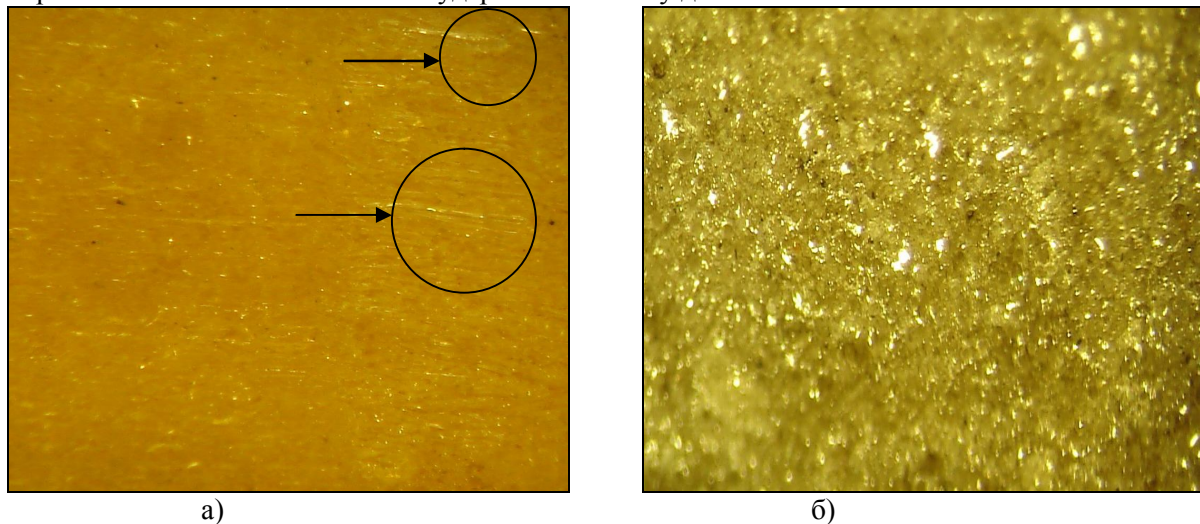


Рис. 4. Зовнішній вигляд зразків після дослідження на руйнівне напруження при згинанні: а) епоксидна матриця; б) ЗМ; в) ВВ; г) Cr_2O_3

Максимальну ударну в'язкість у КМ, які містять ЗМ, спостерігали при вмісті часток $q=10\text{...}20\text{мас.ч.}$ Слід зауважити, що міцність при ударі визначається міцністю самої частки та співвідношенням кількості матеріалу у стані ЗПШ і полімеру у об'ємі. Очевидним є те, що при збільшенні вмісту часток до $q=20\text{...}40\text{мас.ч.}$ при ударі зумовлює руйнування часток ЗМ, що спричиняє зменшення показників ударної в'язкості у даній системі.



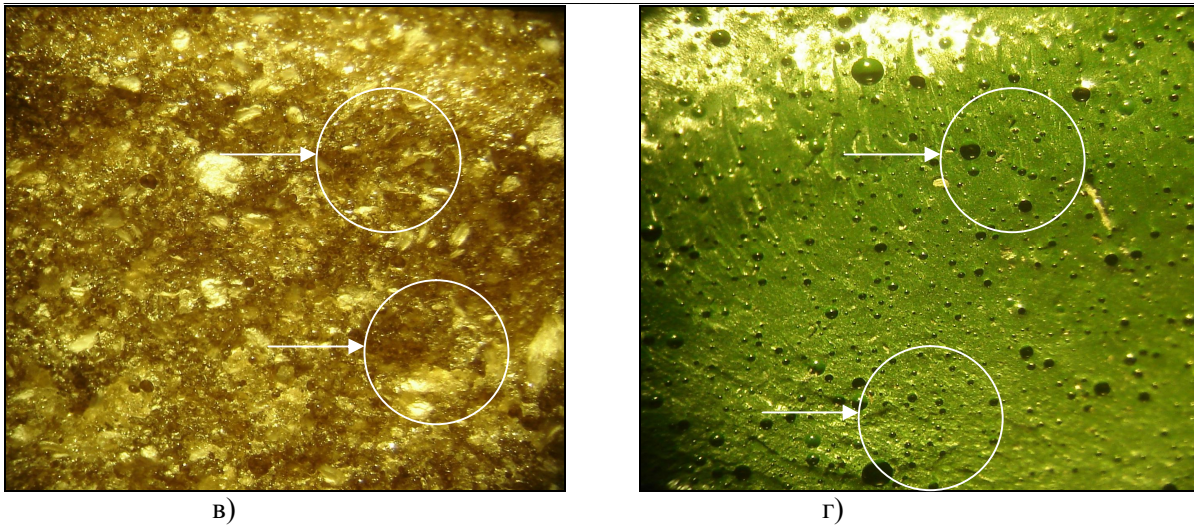


Рис. 5. Електронні світлини зламу КМ ($\times 300$): а) епоксидна матриця з частками; б) СВ; в) ВВ; г) Cr_2O_3

Результати дослідження КМ, наповнених КШ і SiC, свідчать про кореляцію фізико-механічних властивостей від вмісту у матеріалах дисперсних часток. Встановлено, що найвищими показниками модуля пружності, руйнівного напруження при згині та ударної в'язкості відзначаються КМ при вмісті часток $q=50\text{...}60\text{мас.ч.}$ (рис. 1...3). Це свідчить про суттєвий вплив як хімічної активності, так і твердості часток на показники когезійної міцності і ударної в'язкості КМ. При цьому доведено, що вищими, порівняно з КМ, наповненим КШ, показниками фізико-механічних характеристик відзначаються матеріали, котрі містять частки карбиду кремнію. Введення часток SiC за оптимального вмісту ($q=50\text{...}60\text{мас.ч.}$) у зв'язувач забезпечує підвищення модуля пружності при згинанні з $E=4,2\text{ГПа}$ (для пластифікованої епоксидної матриці) до $E=6,2\text{...}6,3\text{ГПа}$, руйнівного напруження при згинанні з $\sigma_{зг}=7,1\text{МПа}$ до $\sigma_{зг}=18,6\text{...}20,2\text{МПа}$ і ударної в'язкості з $a=3,4\text{кДж/м}^2$ до $a=4,7\text{...}5,0\text{кДж/м}^2$.

На наступному етапі досліджували вплив вмісту дрібнодисперсних часток ($10\text{...}20\text{мкм}$): СВ, ГС і Cr_2O_3 на фізико-механічні властивості КМ. Експериментально встановлено, що найліпші фізико-механічні властивості мають композити, наповнені частками спіненого вермикуліту (СВ) (рис. 6). Введення спіненого вермикуліту за оптимального вмісту $q=5\text{...}15\text{мас.ч.}$ забезпечує збільшення показників модуля пружності при згинанні КМ з $E=4,2\text{ГПа}$ (для пластифікованої епоксидної матриці) до $E=6,2\text{...}6,3\text{ГПа}$, руйнівного напруження при згинанні з $\sigma_{зг}=7,1\text{МПа}$ до $\sigma_{зг}=15,6\text{...}16,1\text{МПа}$ і ударної в'язкості з $a=3,4\text{кДж/м}^2$ до $a=4,1\text{...}4,2\text{кДж/м}^2$. Можна стверджувати, що введення СВ за критичного вмісту приводить до формування КМ з високими показниками когезійних характеристик. Результатами дослідження КМ, наповнених (СВ), методом оптичної мікроскопії підтверджено, що руйнування відбувається по прямій лінії, розміщеній перпендикулярно до напрямку осі (рис. 4,в), тобто за напрямком прикладеної сили. Методом електронної мікроскопії встановлено (рис. 5,в) на поверхні зламу зразків існування незначних кратерів (показано стрілками). Це свідчить про те, що руйнування відбувається не на межі поділу фаз, а у об'ємі полімера, котрий не знаходиться у стані ЗПШ. Виходячи з цього можна стверджувати, що СВ є активним наповнювачем, введення котрого у зв'язувач навіть при незначному вмісті сприяє суттєвому поліпшенню когезійних властивостей КМ.

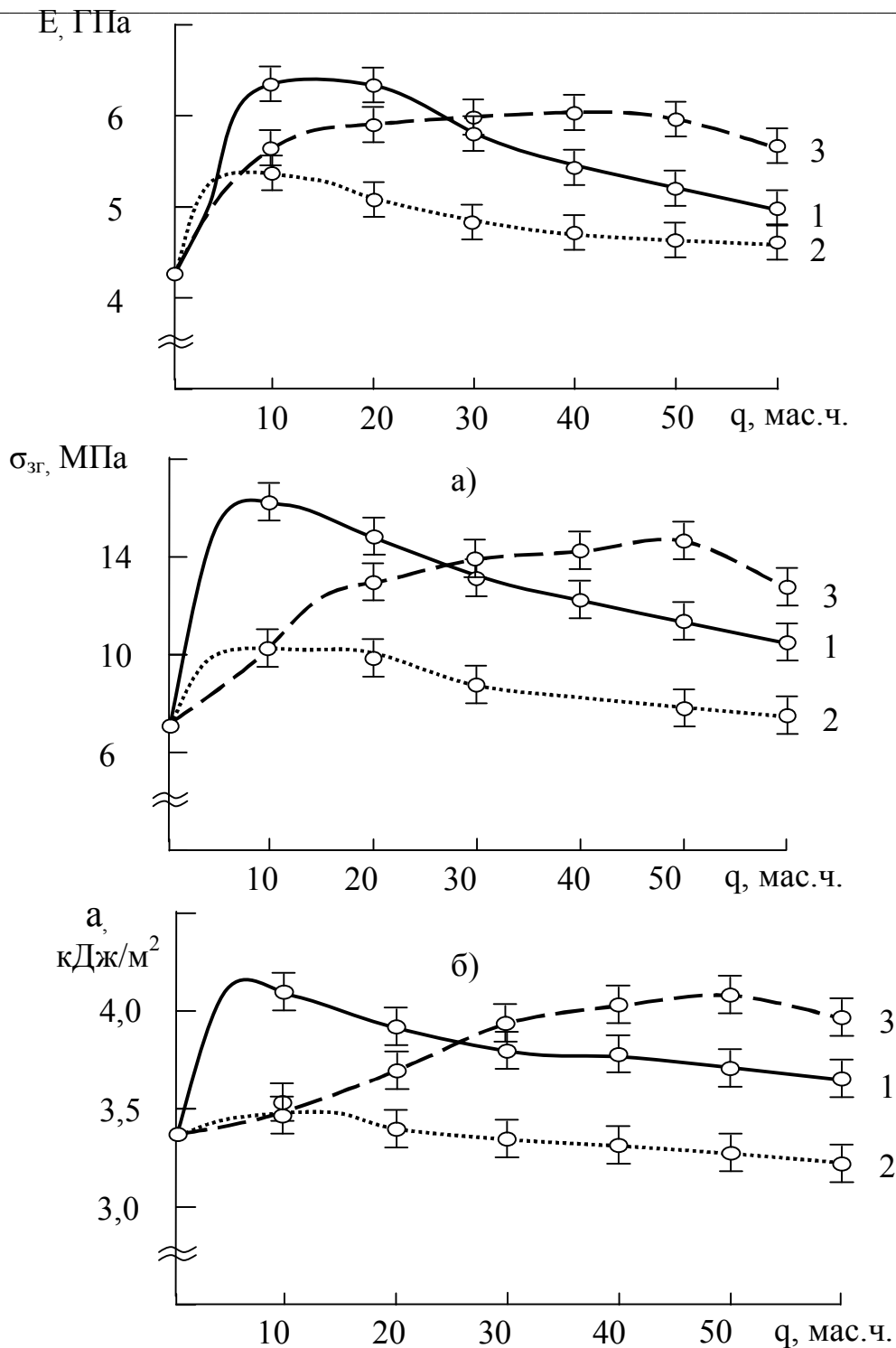


Рис. 6. Залежність модуля пружності при згині (а), руйнівного напруження при згині (б) і ударної в'язкості (в) від вмісту дисперсного наповнювача (10...20мкм): 1 - ВВ; 2 - ГС; 3 - Cr_2O_3

За результатами досліджень встановлено критичний вміст наповнювача оксиду хрому у КМ – $q=40\text{...}50$ мас.ч. Показано, що введення часток Cr_2O_3 за оптимального вмісту забезпечує підвищення показників модуля пружності при згині КМ з $E=4,2$ ГПа (для пластифікованої епоксидної матриці) до $E=5,9\text{...}6,0$ ГПа, руйнівного напруження при згині з $\sigma_{зг}=7,1$ МПа до $\sigma_{зг}=14,0\text{...}14,8$ МПа і ударної в'язкості з $a=3,4$ кДж/м² до $a=4,0\text{...}4,1$ кДж/м² (рис. 6). Методом оптичної мікроскопії встановлено, що руйнування зразків відбувається за складною траєкторією (рис. 4,г). Це є свідченням формуванням структури матеріалу з відмінним від попередніх зразків напруженим станом. Підтверджують дане припущення результати дослідження поверхні зламу

КМ методом електронної мікроскопії. Показано, що при зшиванні КМ з частками оксиду хрому формуються повітряні включення (показано стрілками), завдяки котрим утворюється нестабільна у часі структура матеріалу зі значним залишковими напруженнями (рис. 5,г). Отже, слід чекати, що такі КМ в умовах експлуатації будуть володіти нестабільними фізико-механічними властивостями. Додатково встановлено, що введення часток ГС не забезпечує суттєвого поліпшення фізико-механічних властивостей КМ. Показано, що введення часток ГС за оптимального вмісту $q=5...15$ мас.ч. забезпечує збільшення показників модуля пружності при згині КМ з $E=4,2$ ГПа (для пластифікованої епоксидної матриці) до $E=5,1...5,3$ ГПа, руйнівного напруження при згині з $\sigma_{зг}=7,1$ МПа до $\sigma_{зг}=9,8...10,1$ МПа і ударної в'язкості з $a=3,4$ кДж/м² до $a=3,5$ кДж/м² (рис. 6). Очевидно, що використання таких часток є доцільним у вигляді додаткового дрібнодисперсного наповнювача, котрий необхідно вводити з метою поліпшення когезійних властивостей КМ, що містять основні грубодисперсні добавки.

Висновки. На основі результатів досліджень встановлено вплив дисперсних наповнювачів на фізико-механічні властивості епоксикомпозитів. Показано, що для підвищення когезійної міцності матеріалів у пластифікований зв'язувач необхідно вводити частки зольних мікросфер та карбіду кремнію з дисперсністю 63 мкм. Встановлено, що введення мікросфер у епоксидний зв'язувач за оптимального вмісту $q=20...40$ мас.ч. забезпечує збільшення модуля пружності при згині з $E=4,2$ ГПа (для пластифікованої епоксидної матриці) до $E=5,8...6,5$ ГПа, а руйнівного напруження при згині з $\sigma_{зг}=7,1$ МПа до $\sigma_{зг}=15,2...18,1$ МПа. Для підвищення ударної в'язкості з $a=3,4$ кДж/м² до $a=4,3...4,4$ кДж/м² необхідно у зв'язувач вводити частки зольних мікросфер при оптимальному вмісті $q=10...20$ мас.ч. Введення часток SiC за оптимального вмісту $q=50...60$ мас.ч. у зв'язувач забезпечує підвищення модуля пружності при згині з $E=4,2$ ГПа до $E=6,2...6,3$ ГПа, руйнівного напруження при згині з $\sigma_{зг}=7,1$ МПа до $\sigma_{зг}=18,6...20,2$ МПа і ударної в'язкості з $a=3,4$ кДж/м² до $a=4,7...5,0$ кДж/м². Встановлено оптимальний вміст дрібнодисперсних часток для формування епоксикомпозитів з поліпшеними когезійними властивостями. Доведено, що введення часток спіненого вермикуліту (10...20 мкм) за оптимального вмісту $q=5...15$ мас.ч. забезпечує збільшення показників модуля пружності при згинанні КМ з $E=4,2$ ГПа до $E=6,2...6,3$ ГПа, руйнівного напруження при згині з $\sigma_{зг}=7,1$ МПа до $\sigma_{зг}=15,6...16,1$ МПа і ударної в'язкості з $a=3,4$ кДж/м² до $a=4,1...4,2$ кДж/м².

1. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. / Под общ. ред. А.А.Берлина.-Полимерные композиционные материалы: Структура, свойства, технология: Учебное пособие.-М.:Профессия, 2008.-557с.
2. Kal'ba E.M., Buketov A.V., Savchuk P.P. and Holotenko S.M. Adhesion strength of polymer-containing protective coatings // [Materials Science. Chemistry and Materials Science](#).-New York.- [Volume 35, Number 1/January.- 1999](#).- P.125-128.
3. Фабуляк Ф.Г. Молекулярная подвижность полимеров в поверхностных слоях.-К.: Наукова думка, 1983.-144с.
3. Стухляк П.Д., Букетов А.В. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням.-Тернопіль: Збруч.-2009.- 237с.
4. Mamunya Ye.P., Davydenko V.V., Apekis L., Zois H., Snarskii A.A., Slipchenko K.V. Dielectric properties of polymers filled with dispersed metals // [Polym. & Polym. Compos.](#)-2002.- V.10, N 3.- P.219-227.
5. Fortelny I. Theoretical description of steady droplet size in polymer blends containing a compatibilizer / I.Fortelny, I.Zivny // [Polymer](#).- 2000.-V.41.-P.6865-6897.
6. Kal'ba E.M. Adhesion strength of polymer-containing protective coatings / E.M.Kal'ba, A.V.Buketov, P.P.Savchuk and S.M.Holotenko // [Materials Science. Chemistry and Materials Science](#).-New York.- [Volume 35, Number 1/January.- 1999](#).- P.125-128.
7. Buketov A.V. Improvement of the accuracy of evaluation of the dynamic characteristics of epoxy composites / A.V.Buketov // [Materials Science. Chemistry and Materials Science](#).- New York.- [Volume 42, Number 4/July.- 2006](#).-P.569-571.
8. Mamunya Ye.P. Dielectric properties of polymers filled with dispersed metals / Ye.P.Mamunya, V.V.Davydenko, L.Apekis, H.Zois, A.A.Snarskii, K.V.Slipchenko // [Polym. & Polym. Compos.](#)-2002.- V.10, N 3.-P.219-227.