

УДК 667.64:678.026

О.О. Сапронов, Н.М. Букетова*Херсонська державна морська академія, Україна***ВИКОРИСТАННЯ ВТОРИННИХ ЕНЕРГОРЕСУРСІВ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ АДГЕЗІЙНИХ І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ**

У роботі представлений спосіб використання вторинних енергоресурсів для забезпечення необхідного комплексу властивостей епоксидних композитів. Як основний компонент для зв'язувача при формуванні епоксидних композитів вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20, який характеризується поліпшеною адгезійною міцністю, незначною усадкою і технологічністю при нанесенні на довговимірні поверхні складного профілю. Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА, що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. Для дослідження наявності зв'язків на поверхні часток зварювального шлаку використано ІЧ-спектральний аналіз, що дозволяє оцінити ступінь зшивання полімеру. На основі аналізу топології поверхні зламу композитів виявлено впорядковану структуру за вмісту часток зварювального шлаку $q = 40$ мас.ч., що забезпечує суттєве поліпшення фізико-механічних властивостей розроблених матеріалів.

Ключові слова: зварювальний шлак, композит, ІЧ-спектральний аналіз, адгезія, фізико-механічні властивості, структура зламу, оптична мікроскопія

А.А. Сапронов, Н.Н. Букетова*Херсонская государственная морская академия***ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ ЭНЕРГОРЕСУРСОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИОННЫХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ**

В работе представлен способ использования вторичных энергоресурсов для обеспечения необходимого комплекса свойств эпоксидных композитов. В качестве основного компонента для связующего при формировании композитов выбран эпоксидный диановый олигомер марки ЭД-20, который характеризуется высокой адгезионной прочностью, незначительной усадкой и технологичностью при нанесении на длиномерные поверхности сложного профиля. Для сшивания эпоксидных композиций использован отвердитель полиетиленполиамин ПЕПА, который позволяет отверждать материалы при комнатных температурах. Для исследования наличия связей на поверхности частиц сварочного шлака использован ИК-спектральный анализ, позволяющий оценить степень сшивания полимера. На основе анализа топологии поверхности излома образцов установлено наличие упорядоченной структуры в композите с содержанием частиц сварочного шлака в количестве $q = 40$ мас.ч. Это обеспечивает существенное увеличение физико-механических свойств разработанного композита.

Ключевые слова: сварочный шлак, композит, ИК-спектральный анализ, адгезия, физико-механические свойства, структура излома, оптическая микроскопия

A.A. Sapronov, N.M. Buketova*Kherson state Maritime Academy***THE USE OF SECONDARY ENERGY RESOURCES TO IMPROVE THE ADHESION, PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITES**

This paper presents a method of using waste energy to provide the necessary complex epoxy composites properties. As the main component of the binder in the formation of epoxy composites selected bisphenol epoxy oligomer ED-20 brand, which is characterized by a high adhesive strength, low shrinkage and workability when applied to the surface of the lengthy complex profile. For cross-linking of epoxy curing agent compositions used PEPA polyethylene polyamine, allowing cured materials at room temperature. For the study of the links on the surface of the welding slag particles used infrared spectral analysis for assessing the degree of crosslinking of the polymer. Based on analysis of the topology of the fracture surface revealed materials ordered structure of the particulate welding slag, $q = 40$ parts by weight, which provides a significant increase in the physical and mechanical properties of the developed material.

Keywords: welding slag, composite, IR-spectral analysis, adhesion, physical and mechanical properties, fracture structure, optical microscopy

Постановка проблеми. На металургійних підприємствах України щорічно утворюється близько 10 млн.т залізовмісних відходів (шлаки, пил, окалина, зварювальний шлак та ін. матеріали). Зважаючи на те, що на кожному металургійному підприємстві присутні зварювальні цехи, кількість відходів (зварювального шлаку) є також значними. Таким чином у результаті проведення зварювальних робіт формуються відходи процесу зварювання, тобто залишки та огарки електродів, які складають приблизно 10% від маси електрода, а також шлак від покриття електроду. Дані вторинні енергоресурси не є цінними для промисловості, тому їх переважно не використовують, а утилізують. Слід зауважити, що такі вторинні енергоресурси характеризуються значною кількістю з'єднань, серед яких є FeO, Fe₂C, FeCO₃ та ін. Поєднання комплексу таких

з'єднань може бути цікавим з практичної точки зору для полімерного матеріалознавства. Загальновідомо [1-6], що введення часток різної фізичної природи і дисперсності у полімер впливає на структурні перетворення матеріалу при його зшиванні. При цьому кількість зв'язків на поверхні дисперсних часток та критичний вміст добавок у зв'язувачі зумовлює суттєве поліпшення адгезійних, фізико-механічних, теплофізичних, електрофізичних та ін. властивостей композитів, що передбачає водночас зменшення собівартості матеріалів і утилізацію відходів промислового виробництва.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. На сьогодні застосування неметалевих конструкційних матеріалів, а також полімерних захисних покриттів у різних сферах промисловості зумовлено широким спектром поєднання їх фізико-механічних та теплофізичних властивостей. Тому, провідним напрямком полімерного матеріалознавства є розроблення матеріалів, у тому числі епоксидних композитів, які характеризуються поліпшеними експлуатаційними характеристиками при незначних економічних затратах на їх виробництво. Одним із шляхів підвищення експлуатаційних характеристик композитних матеріалів є модифікування матриці енергетичними полями (ультразвуковим, ультрафіолетовим, магнітним, радіаційним та ін.), органічними та неорганічними хімічними компонентами (модифікаторами, пластифікаторами) [4-7]. Серед зазначених вище шляхів поліпшення властивостей композитних матеріалів (КМ) перспективним є використання дешевих наповнювачів, яким є зварювальний шлак. Виходячи із сказаного вище дослідження впливу даних добавок є важливим з наукової і практичної точки зору, позаяк шляхом утилізації відходів виробництва можливо досягнути суттєвого поліпшення властивостей КМ.

Метою роботи є дослідження впливу наповнювача шлаку, що є відходом процесу зварювання, на властивості епоксидних композитів.

Матеріали та методика дослідження. Як основний компонент для зв'язувача при формуванні КМ вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується високою адгезійною та когезійною міцністю, незначною усадкою і технологічністю при нанесенні на довговимірні поверхні складного профілю.

Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. Відомо [5], що ПЕПА є низькомолекулярною речовиною, яка складається із таких взаємозв'язаних компонентів: $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$. Зшивали КМ, вводячи твердник у композицію при стехіометричному співвідношенні компонентів за вмісту (мас.ч.) – ЕД-20:ПЕПА – 100 : 10.

Як наповнювач було використано частки зварювального шлаку (ЗвШ), який характеризується наступним складом, %: SiO_2 – 11,64; Al_2O_3 – 1,00; Fe_2O_3 – 25,58; FeO – 59,09; MgO – 0,51; MnO – 0,98; CaO – 0,21; S – 0,048; Fe – 63,82. Дисперсність часток становить $d = 60 \dots 63$ мкм.

Епоксидний композит, наповнений частками ЗвШ, формували за такою технологією: попереднє дозування епоксидної діанової смоли ЕД-20, підігрівання смоли до температури $T = 353 \pm 2$ К і її витримка при даній температурі впродовж часу $\tau = 20 \pm 0,1$ хв; дозування дисперсного наповнювача та подальше введення його у епоксидний зв'язувач; гідродинамічне суміщення олігомеру ЕД-20 і дисперсного наповнювача впродовж часу $\tau = 1 \pm 0,1$ хв; ультразвукова обробка (УЗО) композиції впродовж часу $\tau_3 = 1,5 \pm 0,1$ хв; охолодження композиції до кімнатної температури впродовж часу $\tau = 60 \pm 5$ хв; введення твердника ПЕПА і перемішування композиції впродовж часу $\tau = 5 \pm 0,1$ хв. Надалі затверджували КМ за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримання впродовж часу $\tau = 12,0 \pm 0,1$ год при температурі $T = 293 \pm 2$ К, нагрівання зі швидкістю $v = 3$ К/хв до температури $T = 393 \pm 2$ К, витримання КМ впродовж часу $\tau = 2,0 \pm 0,05$ год, повільне охолодження до температури $T = 293 \pm 2$ К. З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували впродовж часу $\tau = 24$ год на повітрі при температурі $T = 293 \pm 2$ К з наступним проведенням експериментальних випробувань.

У роботі досліджували наступні властивості КМ: адгезійна міцність при відриві, залишкові напруження, руйнівні напруження та модуль пружності при згинанні.

Адгезійну міцність матриці до металевої основи досліджували, вимірюючи руйнівне напруження («метод грибків») при рівномірному відриві пари склеєних зразків згідно ГОСТу 14760-69. Вимірювали силу відривання клейових з'єднань сталених зразків на автоматизованій розривній машині УМ-5 при швидкості навантаження $v = 10$ Н/с. Діаметр робочої частини сталених зразків при відриві становив – $d = 25$ мм.

Залишкові напруження у матриці визначали консольним методом [8]. Покриття товщиною $\delta = 0,3 \dots 0,5$ мм формували на сталій основі. Параметри основи: загальна довжина – $l = 100$ мм; робоча довжина – $l_0 = 80$ мм, товщина – $\delta = 0,3$ мм.

Руйнівне напруження і модуль пружності при згинанні визначали згідно ГОСТу 4648-71 і ГОСТу 9550-81 відповідно. Параметри зразків: довжина $l = 120 \pm 2$ мм, ширина $b = 15 \pm 0,5$ мм, висота $h = 10 \pm 0,5$ мм.

Для дослідження хімічних зв'язків у наповнювачі використовували ІЧ-спектральний аналіз. ІЧ-спектри реєстрували на спектрофотометрі марки «IRAffinity-1» (Японія) у ділянці хвильових чисел $\nu = 400 \dots 2400 \text{ см}^{-1}$ однопроменевим методом у відбитому світлі. Розгортку спектру за хвильовими числами $\lambda^{-1} = \nu$ здійснювали на діаграмі в межах 225 мм у діапазоні вибраних частот. Хвильові числа, інтенсивність пропускання, напівширину і площу смуги поглинання визначали за допомогою комп'ютерної програми IRsolution. Похибка при визначенні хвильового числа – $\nu = \pm 0,01 \text{ см}^{-1}$, а при визначенні точності розташування піку – $\nu = \pm 0,125 \text{ см}^{-1}$. Фотометрична точність становила $\pm 0,2 \%$ при програмному управлінні щільною і тривалістю інтегрування – $t = 10$ с. Крок інтегрування – $\Delta\lambda = 4 \text{ см}^{-1}$.

Дослідження структури (топології) матеріалів проводили на металографічному мікроскопі моделі XJL-17AT, який обладнаний камерою 130 UMD (1,3 Mega Pixels). Діапазон збільшення зображення від $\times 100$ до $\times 1600$ разів. Для обробки цифрових зображень використовували програмне забезпечення «Image Analyse».

Результати досліджень та їх обговорення. Аналіз праць [1-7] дозволяє констатувати, що важливим при дослідженні процесу зшивання епоксидних композитів є безпосереднє дослідження характеристик структури добавки, яку вводять у зв'язувач. Тому, попередньо досліджували наявність активних груп на поверхні часток ЗвШ методом ІЧ-спектрального аналізу. Для цього формували таблетку із дисперсного наповнювача без використання порошку КВг. Слід зауважити, що інтенсивність пропускання становила $T = 28,0 \%$, що свідчить про достовірність проведеного експерименту (рис. 1).

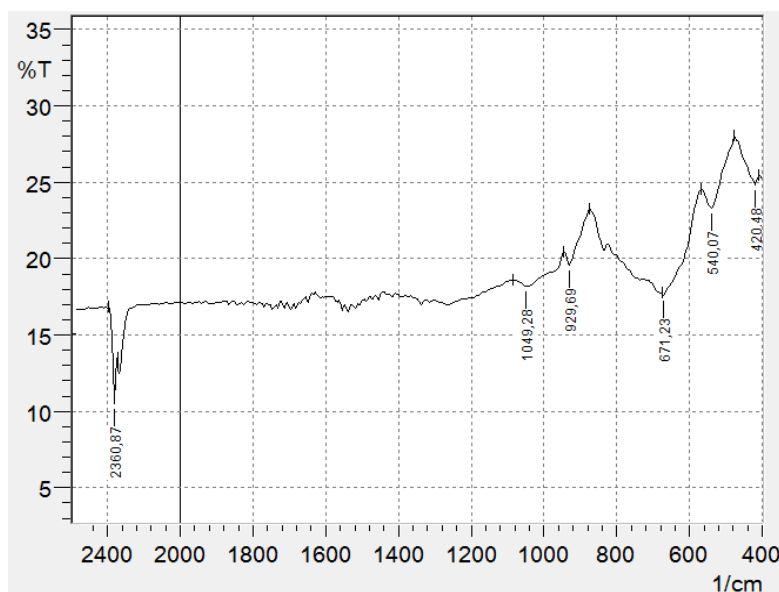


Рис. 1. Спектр наповнювача ЗвШ у ділянці хвильових чисел $\nu = 400 \dots 2400 \text{ см}^{-1}$

Згідно ІЧ-спектрального аналізу часток наповнювача виявлено смугу поглинання при хвильовому числі $\nu = 2360,87 \text{ см}^{-1}$, яка характерна для зв'язків $-\text{C}\equiv\text{N}$. Смуга поглинання при хвильовому числі $\nu = 1049,28 \text{ см}^{-1}$ свідчить про валентні коливання зв'язків $-\text{C}-\text{O}-$. При цьому, згідно аналізу праць [9, 10] діапазон хвильових чисел $\Delta\nu = 1114,86 \dots 1049,28 \text{ см}^{-1}$ характеризує наявність сполук $\text{Si}-\text{O}_2$, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Смуга поглинання при хвильовому числі $\nu = 929,69 \text{ см}^{-1}$ свідчить про наявність валентних коливань зв'язків $-\text{C}-\text{N}-$, $-\text{C}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{O}-$. Водночас діапазон хвильових чисел $\Delta\nu = 873,10 \dots 979,84 \text{ см}^{-1}$ характеризує наявність з'єднань $\text{Fe}-\text{O}$, $\text{Fe}-\text{O}_2$ [9]. Смуга поглинання при хвильовому числі $\nu = 671,23 \text{ см}^{-1}$ свідчить про наявність маятникових коливань $-\text{CH}-$ груп, а відносна величина площі піку $S = 74,8 \%$ вказує на значну їх кількість. Водночас, згідно аналізу

праці [9] хвильове число $\nu = 671,23 \text{ см}^{-1}$ характеризує з'єднання Са-О. Надалі, аналіз смуг поглинання у діапазоні хвильових чисел $\Delta\nu = 540,07 \dots 400,00 \text{ см}^{-1}$ опосередковано свідчить про присутність сполук Mg-O, Mn-O, S та оксидів заліза.

На основі аналізу ІЧ-спектру наповнювача ЗвШ, який є відходом процесу зварювання, дозволяє констатувати про можливість фізико-хімічної взаємодії часток із компонентами зв'язувача (ЕД-20 – ПЕПА) за рахунок значної кількості активних груп на поверхні часток.

Надалі досліджували вплив вмісту ЗвШ на адгезійну міцність при відриві (σ_a), зсуві (τ) і залишкові напруження (σ_3) у КМ.

Встановлено (рис. 3), що адгезійна міцність модифікованої УЗО епоксидної матриці становить $\sigma_a = 24,4 \text{ МПа}$. Введення у епоксидний олігомер часток дисперсного наповнювача ЗвШ за вмісту $q = 10 \text{ мас.ч.}$ (тут і далі за текстом вміст дисперсних часток наведено у мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20) приводить до підвищення адгезійної міцності при відриві КМ до $\sigma_a = 35,7 \text{ МПа}$ (рис. 2, крива 1).

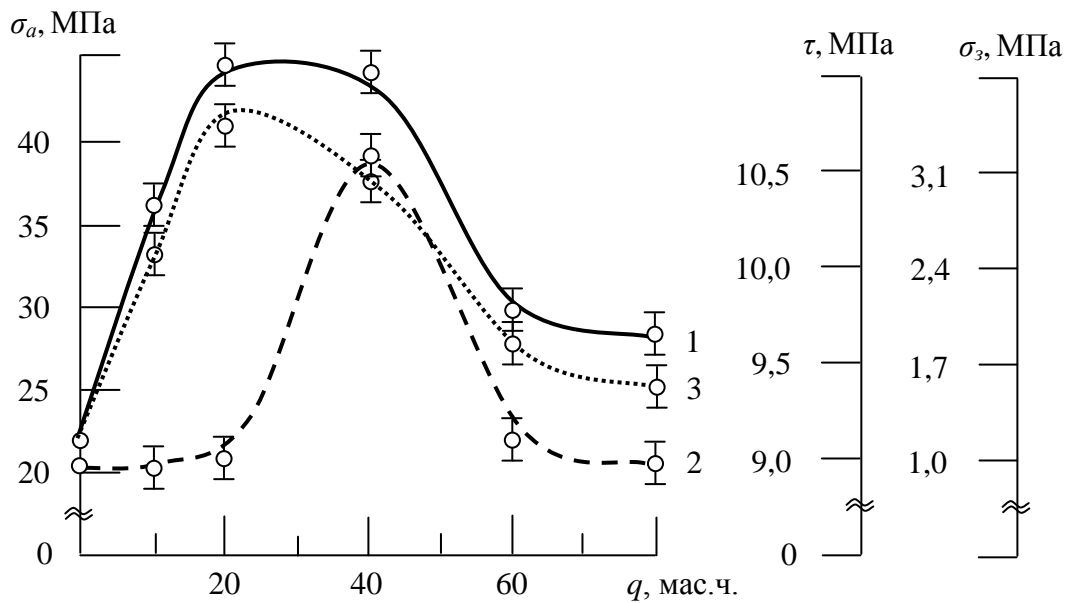


Рис. 2. Залежність адгезійної міцності (σ_a , τ) і залишкових напружень (σ_3) у КМ від вмісту наповнювача зварювального шлаку (ЗвШ): 1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a); 2 – адгезійна міцність при зсуві (τ); 3 – залишкові напруження.

Слід зауважити, що при незначному вмісті часток ЗвШ існує ймовірність рівномірного розподілу добавки як у об'ємі зв'язувача, так і на поверхні субстрату, що сприяє активізації процесу адсорбційної взаємодії. Тобто, таким чином опосередковано можна пояснити підвищення показників адгезійної міцності КМ відносно матриці. При введенні часток ЗвШ за вмісту $q = 20 \dots 40 \text{ мас.ч.}$ спостерігали максимум на кривій залежності міцності адгезійних з'єднань. За такого вмісту КМ характеризується значною адгезійною міцністю, яка становить $\sigma_a = 45,5 \dots 45,7 \text{ МПа}$. Відповідно при підвищенні вмісту добавки зростає енергія адсорбційної взаємодії, внаслідок чого додатково утворюються фізичні та хімічні зв'язки. При цьому формується структурна сітка полімеру з додатковими хімічними зв'язками внаслідок взаємодії одинарних зв'язків -C-N-, -C-C-, -C-O-, -CH- на поверхні наповнювача із боковими групами та сегментами макромолекул епоксидного зв'язувача, що характерно при зростанні показників адгезії. Надалі збільшення вмісту часток ЗвШ до $q = 60 \dots 80 \text{ мас.ч.}$ не сприяє збільшенню показників адгезійної міцності, а, навпаки, за такого вмісту спостерігали зменшення її значень ($\sigma_a = 27,7 \dots 29,2 \text{ МПа}$). Вважали, за такого вмісту відбувається перенасичення активних груп, що призводить до утворення залишкових напружень, які негативно впливають на процес зшивання матеріалів за рахунок утворення незначних мікропор у об'ємі полімеру. Тобто, такі матеріали не рекомендовано використовувати у процесі експлуатації, позаяк існує значна ймовірність не тільки відшарування таких адгезивів, але й їх розтріскування.

Особливу уваги слід звернути на те, що максимальне значення адгезійної міцності при відриві спостерігали за вмісту часток у кількості $q = 20 \dots 40$ мас.ч. Тобто, значення адгезійної міцності відрізняються у межах похибки експерименту ($\Delta\sigma_a = 0,2$ МПа). На основі цього можна стверджувати про доцільність введення у зв'язувач часток ЗвШ у кількості $q = 40$ мас.ч., що забезпечить зменшення вартості композиту без втрати показників його адгезійної міцності.

Для роботи розроблених КМ чи захисних покриттів у критичних умовах експлуатації важливо передбачити поведінку матеріалів в умовах впливу статичних та динамічних навантажень, які зумовлюють виникнення нормальних і дотичних напружень на межі поділу фаз «захисне покриття – металева основа». Тому надалі досліджували вплив вмісту часток ЗвШ на адгезійну міцність при зсуві (рис. 2, крива 2). Попередніми дослідженнями встановлено, що адгезійна міцність при зсуві модифікованої УЗО епоксидної матриці становить $\tau = 9,0$ МПа. Слід зауважити, що при введенні часток зварювального шлаку за вмісту $q = 10 \dots 20$ мас.ч. не спостерігали підвищення адгезійної міцності. Адгезійна міцність при зсуві таких композитів становить $\tau = 9,0 \dots 9,2$ МПа. Це свідчить про те, що введення відносно незначної кількості наповнювача не забезпечує формування композиту, який може чинити опір руйнуванню під впливом дотичних напружень. Тобто, за даного вмісту часток ЗвШ формується недостатня кількість одинарних зв'язків -С-N-, -С-С-, -С-O-, -СН- на межі поділу фаз «полімер – наповнювач», «захисне покриття – металева основа» для поліпшення міцності адгезійного з'єднання, яке доцільно експлуатувати під впливом дотичних напружень. Введення дисперсних часток за вмісту $q = 40$ мас.ч. зумовлює появу максимуму ($\tau = 10,5$ МПа) на кривій залежності адгезійної міцності при зсуві від кількості наповнювача. Як зазначено вище, вплив часток за критичного вмісту зумовлює формування густозшитої сітки полімеру внаслідок взаємодії зв'язків -С-N-, -С-С-, -С-O-, -СН- із боковими групами та сегментами макромолекул епоксидного зв'язувача. Збільшення кількості часток дисперсного наповнювача призводить до зниження показників адгезійної міцності при зсуві до $\tau = 9,0 \dots 9,2$ МПа.

Отже, в процесі експериментального дослідження встановлено оптимальний вміст дисперсних часток, що дозволяє підвищити адгезійну міцність як при відриві, так і при зсуві. Доведено, що матеріал за вмісту часток ЗвШ у кількості $q = 40$ мас.ч. характеризується максимальною здатністю чинити опір нормальним і дотичним напруженням у процесі експлуатації.

Для підтвердження зазначених вище положень додатково проведено аналіз впливу вмісту часток ЗвШ на залишкові напруження (σ_3) у КМ. Встановлено, що значення залишкових напружень у матриці, обробленої ультразвуком, складає $\sigma_3 = 1,4$ МПа (рис. 2, крива 3). При введенні часток ЗвШ за вмісту $q = 10$ мас.ч. спостерігали зростання залишкових напружень ($\sigma_3 = 2,4$ МПа), що добре узгоджується із результатами дослідження адгезійної міцності КМ (за такого вмісту адгезійна міцність при відриві також збільшується). Максимум ($\sigma_3 = 3,1$ МПа) на кривій залежності залишкових напружень від кількості ЗвШ встановлено за вмісту часток – $q = 20$ мас.ч. Аналіз праць [4-6, 11] дозволяє стверджувати, що при високих значеннях σ_3 існує можливість відшаровування або розтріскування адгезивів. При цьому аналіз залежностей σ_a , τ і σ_3 від вмісту часток ЗвШ дозволяє встановити оптимальний вміст наповнювача для формування КМ з поліпшеними властивостями у комплексі. Доведено, що поліпшеними властивостями ($\sigma_a = 45,7$ МПа, $\tau = 10,5$ МПа, $\sigma_3 = 2,4$ МПа) у комплексі характеризується КМ із частками ЗвШ за вмісту $q = 40$ мас.ч.

На наступному етапі досліджували фізико-механічні властивості КМ, наповнених частками ЗвШ. Попередньо встановлено, що руйнівні напруження при згинанні для епоксидної матриці становлять $\sigma_{3z} = 48,0$ МПа (рис. 4, крива 1).

Встановлено, що введення у епоксидний зв'язувач наповнювача ЗвШ за вмісту $q = 10 \dots 20$ мас.ч. приводить до незначного підвищення показників руйнівних напружень при згинанні КМ відносно матриці до $\sigma_{3z} = 48,5$ МПа. Це вказує на інтенсифікацію процесів між фазовою взаємодією за наявності активних центрів (-С-N-, -С-С-, -С-O-, -СН-) на поверхні дисперсних часток. Водночас при збільшенні вмісту наповнювача до $q = 40$ мас.ч. припускали, що поліпшення властивостей КМ відбувається також в результаті додаткового зшивання за рахунок взаємодії бокових груп та сегментів епоксидного зв'язувача з активними групами на поверхні часток: Si-O₂, Si-O-Si, Fe-O, Fe-O₂ та незначної кількості Ca-O, Mg-O, Mn-O. У результаті такої взаємодії збільшується розгалуженість структури полімеру, що дає можливість максимально видовжуватись молекулам і тим самим чинити опір впливу зовнішньому навантаженню. Очевидно

цим можливо пояснити зростання показників руйнівних напружень при згинанні, які становлять $\sigma_{32} = 52,5$ МПа.

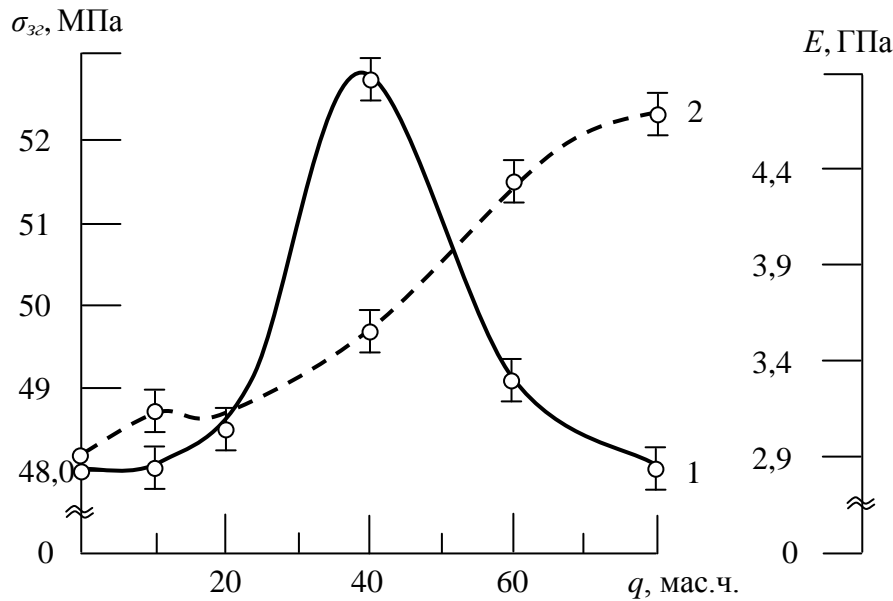


Рис. 3. Залежність руйнівних напружень при згинанні (σ_{32}) і модуля пружності при згинанні (E) КМ від вмісту наповнювача зварювального шлаку (ЗвШ): 1 – руйнівні напруження при згинанні (σ_{32}); 2 – модуль пружності при згинанні (E).

Водночас при збільшенні вмісту дисперсних часток з $q = 60$ мас.ч. до $q = 80$ мас.ч. підвищується і густина просторової сітки полімеру. При цьому обмежується рухливість молекул, що передбачає їх мінімальне видовження під впливом критичного навантаження. Очевидно цим можна пояснити зменшення показників руйнівних напружень при згинанні КМ за даного вмісту часток до $\sigma_{32} = 48,0 \dots 48,9$ МПа.

Слід зауважити, що при формуванні композитів чи функціонального шару покриття необхідно врахувати комплекс експлуатаційних вимог. Тобто, для формування поверхневого шару захисного покриття з поліпшеними фізико-механічними властивостями необхідно враховувати достатню жорсткість та водночас пружність систем. Тому надалі досліджували залежність модуля пружності при згинанні від вмісту ЗвШ (рис. 3, крива 2). Експериментально встановлено, що при введенні часток ЗвШ спостерігали монотонне зростання показників модуля пружності залежно від вмісту часток. Тобто, збільшення вмісту дисперсних часток зумовлює ущільнення просторової сітки, внаслідок чого спостерігали монотонне підвищення модуля пружності КМ з $E = 3,1$ ГПа (для епоксидної матриці) до $E = 4,7$ ГПа (при введенні добавки за вмісту $q = 80$ мас.ч.).

На завершальному етапі методом оптичної мікроскопії досліджували поверхню зламу епоксидної матриці і композитів, наповнених частками ЗвШ (рис. 4). Аналіз фрактограм зламу епоксидної матриці (рис. 4, а) дозволяє стверджувати про формування поверхні руйнування з розгалуженими лініями сколювання, які мають виражені заглиблення, що характеризують напружений стан матеріалу та опосередковано свідчать про можливу крихкість полімеру у процесі експлуатації.

Дослідження топології поверхні зламу КМ із вмістом ЗвШ у кількості $q = 10$ мас.ч. (рис. 4, б) дозволяє стверджувати про термодинамічно і кінетично врівноважену структуру зшитого полімеру. Підтвердженням цього є однорідна структура поверхні зламу без наявних сторонніх включень і характерних широких ліній сколювання.

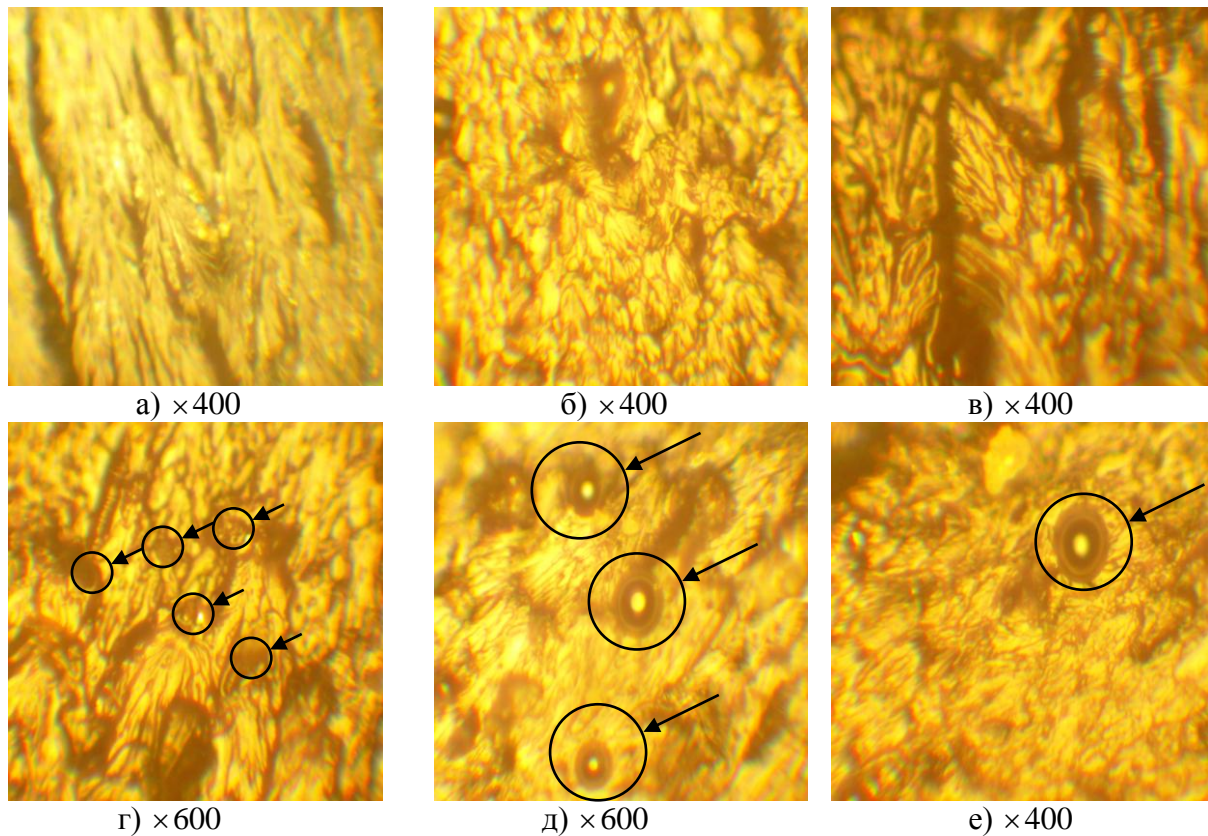


Рис. 4. Фрактограми зламу КМ, наповнених частками ЗвШ: а) матриця (контрольний зразок); б) 10 мас.ч.; в) 20 мас.ч.; г) 40 мас.ч.; д) 60 мас.ч.; е) 80 мас.ч.

Аналіз топології поверхні зламу КМ із вмістом часток ЗвШ у кількості $q = 20$ мас.ч. (рис. 4, в) дозволяє констатувати про формування КМ із напруженим станом, підтвердженням чого є наявність широких ліній сколювання довільної форми із явними заглибленнями. Очевидно цим пояснюється незначне зниження модуля пружності при згинанні композитів ($\Delta E = 0,3$ ГПа) відносно КМ із вмістом часток ЗвШ у кількості $q = 10$ мас.ч.

Аналіз топології поверхні зламу КМ із вмістом ЗвШ у кількості $q = 40$ мас.ч. (рис. 4, г) дозволяє констатувати, що такі матеріали характеризуються впорядкованою структурою з рівномірно розподіленими частками у об'ємі полімеру. При цьому фізико-механічні властивості таких матеріалів є значно кращими з усього спектру досліджуваних композитів. Це характерно для КМ із високим ступенем зшивання.

Як уже зазначено попередньо при збільшенні вмісту часток ЗвШ (до $q = 60 \dots 80$ мас.ч.) зростає густина зв'язувача, що є сприятливою умовою для формування агломератів за рахунок неповного змочування часток полімером. При механічному суміщенні зв'язувача із дисперсними частками за такого вмісту у матриці формуються повітряні включення, які через надмірну в'язкість системи не видаляються у процесі полімеризації. Слід зауважити, що такі повітряні включення у полімеризованому КМ є додатковими концентраторами напружень. Незважаючи на те, що при введенні часток ЗвШ за вмісту $q = 60 \dots 80$ мас.ч. спостерігали збільшення модуля пружності при згинанні КМ (рис. 3, крива 2), такі матеріали недоцільно використовувати при формуванні захисних покриттів.

Висновки. На основі наведених результатів дослідження можна констатувати, що використання відходів процесу зварювання у вигляді наповнювачів при формуванні композитів є досить ефективним. При цьому забезпечується не тільки утилізація, але й водночас поліпшення показників адгезійної міцності матеріалів та їх фізико-механічних властивостей.

У роботі встановлено наступне.

1. Проведено ІЧ-спектральний аналіз часток зварювального шлаку, який дозволив виявити на їх поверхні значну кількість активних груп у діапазоні хвильових чисел $\nu = 400 \dots 2400 \text{ см}^{-1}$ (Si-O₂, Si-O-Si, Fe-O, Fe-O₂, Ca-O, Mg-O, Mn-O). Такі групи активізують перебіг процесів

полімеризації за рахунок взаємодії з боковими групами та сегментами зв'язувача, що забезпечує збільшення розгалуженості структури полімеру. В результаті формуються епоксидні композити, які відзначаються поліпшеними властивостями за оптимального вмісту наповнювача.

2. Встановлено оптимальний вміст зварювального шлаку ($q = 40$ мас.ч. дисперсних часток на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20 і 10 мас.ч. твердника ПЕПА) для формування композитного матеріалу, який характеризується наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 45,6$ МПа, адгезійна міцність при зсуві – $\tau = 10,5$ МПа, залишкові напруження – $\sigma_3 = 2,8$ МПа.

3. Доведено, що для формування композитів з поліпшеними фізико-механічними властивостями у комплексі необхідно у епоксидний олігомер ЕД-20 (100 мас.ч.) вводити наповнювач зварювальний шлак за вмісту $q = 40$ мас. ч. У такому випадку формується матеріал з наступними властивостями: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{3z} = 52,5$ МПа, модуль пружності при згинанні – $E = 4,7$ ГПа.

4. Методом оптичної мікроскопії досліджено поверхню зламу епоксидної матриці і розроблених композитних матеріалів. Доведено, що композити характеризуються впорядкованою структурою та рівномірно розподіленими частками в об'ємі полімеру. Це забезпечує суттєве поліпшення фізико-механічних властивостей розроблених матеріалів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Розенгарт Ю.И. Вторичные энергетические ресурсы черной металлургии и их использование / Ю.И. Розенгарт, Б.И. Якобсон, З.А. Мурадова. – К.: Высшая шк., 1988. – 328 с.
2. Fortelny I. and Zivny I. Theoretical description of steady droplet size in polymer blends containing a compatibilizer // Polymer. – 2000. – 41. – P. 6865-6897.
3. Михайлин, Ю. А. Специальные полимерные композиционные материалы. – С-Пб.: Научные основы и технологии, 2009. – 660 с.
4. Старокадомский Д.Л. Влияние дисперсности и концентрации аэросила в составе полиэпоксидных композиций на их набухание в кислых средах // Укр. хим. журн. – 2010. – №7–8. – С. 89–96.
5. Сапронов О.О. Вплив вмісту і природи дрібнодисперсного наповнювача на механічні властивості і структуру полімерних захисних покриттів / О.О. Сапронов, В.Д. Нігалатій, К.М. Клевцов, І.В. Смирнов, М.А. Долгов // Вісник ХДМА, 2013. – №2(9). – С. 228-237
6. Букетов А.В. Дослідження залежності властивостей епоксидних композитів від вмісту дисперсних наповнювачів з метою формування захисних покриттів для підйомно-транспортних механізмів / А.В. Букетов, О.О. Сапронов / Підйомно-транспортна техніка. – 2013. – №3 (39). – С. 92-107.
7. Богданова, Ю. Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов / Ю. Г. Богданова. - М.: Научно-образовательный центр по нанотехнологиям, 2010. – 68 с.
8. Корякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М.И. Корякина. – М.: Химия, 1988. – 272 с.
9. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
10. Сафулин Р.С. Неорганические композиционные материалы. – М.: Химия, 1983. – 304с.
11. Букетов А. В. Епоксидні нанокompозити: монографія / А.В. Букетов, О.О. Сапронов, В.Л. Алексенко. – Херсон : ХДМА, 2015. – 184 с.

Стаття надійшла до редакції 04.03.2016.