

УДК 621.763.

**В.П. Кашицький, С.М. Щеглов***Луцький національний технічний університет***ВПЛИВ ПОНИЖЕНИХ ТЕМПЕРАТУР НА МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ**

*В статті досліджено залежність механічних характеристик епоксикомпозитів наповнених порошком ультрадисперсного фторопласту від впливу понижених температур. Визначено оптимальний вміст дисперсного наповнювача та температурний діапазон експлуатації епоксикомпозитів.*

**Ключові слова:** ультрадисперсний фторопласт, модифікування, ударна міцність, твердість, сегментна рухливість.

**В.П. Кашицкий, С.Н. Щеглов****ВЛИЯНИЕ ПОНИЖЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПОКСИКОМПОЗИТОВ**

*В статье исследована зависимость механических характеристик эпоксикомпозитов наполненных порошком ультрадисперсного фторопласта от воздействия пониженных температур. Определено оптимальное содержание дисперсного наполнителя и температурный диапазон эксплуатации эпоксикомпозитов.*

**Ключевые слова:** ультрадисперсный фторопласт, модификация, ударная прочность, твердость, сегментная подвижность.

**V. Kashytskyi, S. Scheglov****THE INFLUENCE OF LOW TEMPERATURES ON MECHANICAL CHARACTERISTICS OF EPOXY COMPOSITES**

*In the article investigated the dependence of mechanical properties of epoxy composites filled by ultrafine powder PTFE from influence of low temperatures. Optimal content of disperse filler and temperature range of exploitation of epoxy composites has been determined.*

**Keywords:** ultrafine powder PTFE, modification, impact strength, hardness, mobility of segments.

**Постановка проблеми.** Композиційні матеріали на основі епоксидних олігомерів широко застосовуються в різних областях техніки за рахунок високої адгезії до багатьох матеріалів, високих механічних показників, водо- і хімічної стійкості, низької лінійної усадки і відсутності низькомолекулярних продуктів тверднення [1]. Однак застосування даного класу матеріалів є обмеженим в атмосферних умовах, де має місце вплив понижених температур або термоциклічний вплив. Це пов'язано з формуванням щільної просторової сітки епоксидних полімерів та низькою здатністю до рухливості сегментів макромолекул, що визначає високу крихкість системи. Сегментна рухливість значно знижується в умовах понижених температур, що призводить до появи напруженого стану та виникнення тріщин. Одним з способів вирішення проблеми є модифікації полімерної матриці, в результаті чого модифіковані епоксидні полімери мають кращий комплекс властивостей у порівнянні з вихідними матеріалами [2]. Тому, враховуючи технологічність та високу сумісність епоксидних смол з іншими полімерами, в світовій практиці широко застосовують їх модифікування з метою регулювання параметрів структурної сітки та отримання матеріалів із наперед заданими властивостями [3].

Композиції на основі епоксидних смол, модифікованих кремнійорганічними олігомерами характеризуються підвищеною ударною в'язкістю та термостійкістю системи. Перспективність використання кремнійорганічних сполук обумовлена їх оптимальними технологічними властивостями – незначною залежністю в'язкості від температури, можливістю експлуатуватися в широкому діапазоні додатних та від'ємних температур [4].

При невеликому вмісті кремнійорганічних олігомерів в композиціях відбувається антипластифікація матриці епоксидного полімеру, що супроводжується ростом руйнівного напруження та модуля пружності при згині, що пов'язано з впорядкуванням структури полімеру. При збільшенні вмісту кремнійорганічних олігомерів спостерігається виділення другої фази, що призводить до зменшення крихкості композиції та підвищенню затрат енергії на розвиток тріщини. Тому кремнійорганічні полімери використовують для розробки зносостійких покриттів, які мають високу стійкість до механічних циклічних і теплових навантажень [5].

Складність модифікування кремнійорганічними сполуками полягає в тому, що у їх складі присутній розчинник, який знижує в'язкість композиції та забезпечує її технологічність. В процесі структурування під впливом підвищених температур відбувається інтенсивне випаровування

розчинника, на місці локалізації якого утворюються порожнини. Це призводить до зниження когезійної міцності та ударної в'язкості системи на основі епоксидної матриці. Враховуючи вплив даного модифікатора доцільно використовувати добавки, які не змінюють свій склад в процесі формування композиції. Зокрема, дисперсні наповнювачі належать до комплексу добавок, які характеризуються високою технологічністю та можливістю модифікації структури реакційноздатних полімерів у широкому діапазоні наповнення [6, 7].

**Постановка завдання.** Метою роботи є дослідження впливу понижених температур на механічні характеристики епоксикомпозитів наповнених порошком ультрадисперсного фторопласту.

**Характеристика матеріалів та методика досліджень.** Як вихідний матеріал використано епоксидно-діанову смолу марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), що представляє собою високов'язку прозору рідину. Масова доля епоксидних груп складає 20,0...22,5 %, летких речовин – 0,2...0,8 %. ЕД-20 твердне при нормальній або підвищених температурах без зовнішнього тиску, що дозволяє працювати без пресового і термічного обладнання. Можливість тверднення цієї смоли без виділення побічних продуктів забезпечує незначну пористість і високу щільність матеріалів. Для тверднення епоксидних полімерних покриттів застосовували поліетиленполіамін – ПЕПА (ТУ 6-02-594-70), який призначений для структурування епоксидних смол за кімнатних та знижених температурах в умовах підвищеної вологості. Масова частка загального азоту становить не менше 30 %.

В роботі використано порошок фторопласту марки 4ПН-20 (ТУ 2213-021-13693708-2005), середній розмір частинок якого становить 6...20 мкм. Фторопласт має низький коефіцієнт тертя та високу хімічну стійкість до дії кислот й лугів, сильних окисників. Для нього характерна повзучість під дією незначних механічних навантажень при кімнатній температурі. Практично не поглинає вологи. Фторопласт може застосовуватися при температурах від мінус 542 до плюс 533 К і короткочасно до 673 К. Твердість за Брінелем – 29,4...39,2 МПа, густина – 2,19...2,21 г/см<sup>3</sup>.

Формування дослідних зразків здійснювали методом вільного заливання композиції або повітряним розпиленням. Залежно від об'єму зразків розраховували кількісний вміст інгредієнтів у масових частинах на 100 мас. ч. епоксидної смоли ЕД-20. На підготовчій стадії епоксидну смолу підігрівали до температури 20...25 °С. Потім при неперервному перемішуванні вводили в необхідній кількості наповнювачі, попередньо просушені в сушильній шафі для видалення вологи. Для забезпечення високої рівномірності розподілу компонентів в матриці проводили механічне змішування композиції.

Твердість матеріалу за методом Брінеля визначали за ГОСТ 1786–80. Дослідження проводили на зразках у формі бруска з гладкою поверхнею товщиною не менше 5 мм і шириною не менше 15 мм. При дослідженні сталеву кульку діаметром 10 мм втискували в поверхню досліджуваного матеріалу з навантаженням 2,5 кН протягом 60 с після охолодження зразків до заданої температури.

Ударну міцність покриттів на сталевих пластинах розміром 60×200 мм визначали згідно методики [8], яка основана на кількісному визначенні енергії удару, необхідної для наскрізного пошкодження епоксикомпозитних покриттів після охолодження до заданої температури при падінні ударника з наконечником каліброваного розміру (діаметром 8 мм). Для визначення міцності захисних покриттів застосовували установку УТ-1 9 (рис. 1).

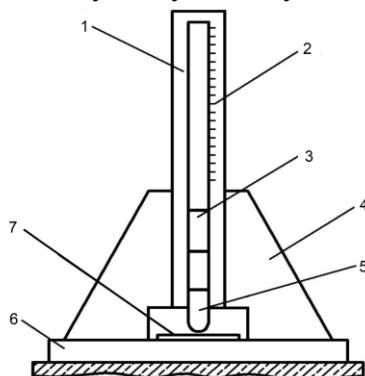


Рис. 1.- Схема установки УТ-1 для досліджень на ударну міцність: 1 – направляюча частина; 2 – шкала; 3 – змінний вантаж; 4 – опора; 5 – бійник; 6 – платформа; 7 – досліджуваний зразок

**Викладення основного матеріалу.** В епоксиполімерах без вмісту ультрадисперсного наповнювача зафіксовано мінімальні значення твердості за температури +10 °С (рис. 2) порівняно з епоксиполімерами, композиції яких піддавали охолодженню до температур -20 °С та -30 °С. Твердість ненаповненої системи зростає на 33 % в інтервалі температур -10...-20 °С та – на 57 % за температури -30 °С. Очевидно, що зниження температури призводить до обмеження сегментної рухливості макромолекул епоксидного полімеру, в результаті чого підвищується опір статичному навантаженню.

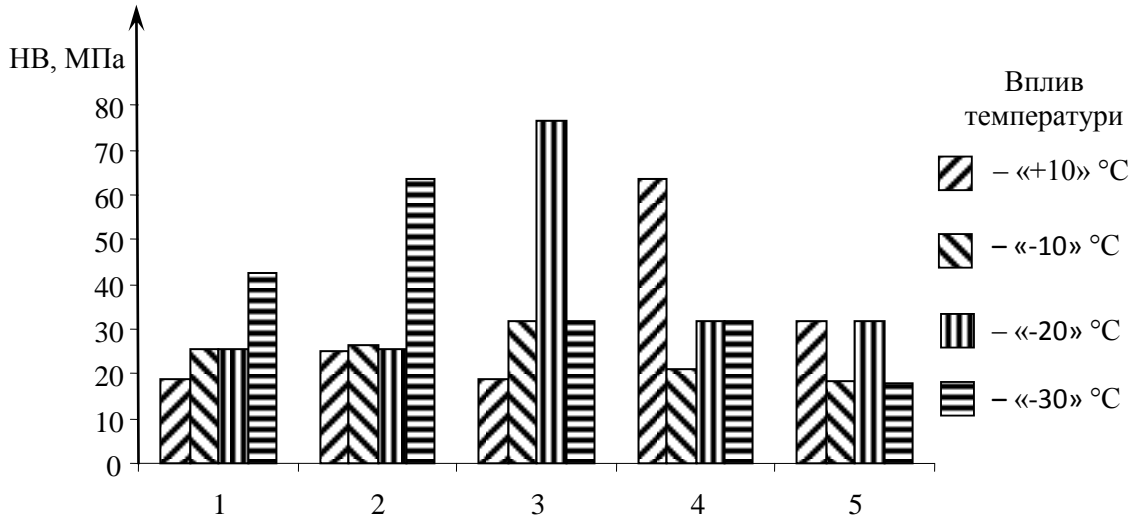


Рис. 2. - Залежність твердості від температури епоксикомпозитів з вмістом ультрадисперсного фторопласту: 1 – без наповнювача; 2 – 10 мас.ч.; 3 – 30 мас.ч.; 4 – 50 мас.ч.; 5 – 70 мас.ч.

Найбільшу твердість за температури +10 °С мають епоксикомпозити з вмістом наповнювача 50 мас.ч., що є оптимальним вмістом порошку у системі. Підвищення вмісту наповнювача призводить до зниження характеристики через недостатньо змочуваність частинок, оскільки даний порошок вирізняється високою поверхневою енергією та здатністю до утворення агломератів. За невисокого вмісту порошку твердість епоксикомпозитів зростає на 62 % за температури -30 °С порівняно з епоксикомпозитами охолодженими до температур -10 °С та -20 °С. В даному випадку домінуючий вплив здійснює просторова сітка епоксиполімеру, в якій частинки фторопласту виконують роль армуючих елементів в умовах пониженої температури, оскільки пластичні властивості даного наповнювача знижується і підвищується твердість. З підвищенням вмісту порошку до 30 мас.ч. твердість зростає до 75 % порівняно з твердістю виміряною за кімнатної температури. Подальше збільшення вмісту наповнювача призводить до різкого зниження твердості епоксикомпозитів охолоджених до температур -10...-30 °С, що пов'язано з надлишковим вмістом агломератів частинок фторопласту, які руйнуються під впливом статичного навантаження.

Випробування на ударну міцність показали, що максимальні значення межі міцності при динамічному навантаженні за кімнатної температури мають епоксикомпозити наповнені ультрадисперсним порошком фторопласту (50 мас.ч.) (рис. 3). Це пов'язано із здатністю системи поглинати частину енергії за рахунок пластичності частинок фторопласту та можливістю сегментів макромолекул коливатися. Зниження температури призводить до плавного зниження твердості епоксикомпозитів, оскільки зростає напружений стан системи через зниження сегментної рухливості. Підвищення вмісту наповнювача до 30...50 мас.ч. сприяє підвищенню ударної міцності епоксикомпозитів охолоджених до температури -10...-30 °С, що вказує на оптимальний вміст даного наповнювача в композиті. Введення порошку в кількості 70 мас.ч. та вище призводить до різкого зниження характеристики охолоджених епоксикомпозитів через появу агломератів частинок.

Зовнішній вигляд епоксиполімерів після динамічного впливу являє собою зону відшарованого покриття без втрати суцільності (рис. 4, а). Випробування за температури -20 °С призводить до викришування значної частини покриття (рис. 4, б), що вказує на високу крихкість системи. Введення порошку фторопласту в оптимальній кількості забезпечує підвищення ударної міцності, що підтверджено відсутністю зони руйнування на поверхні покриття (рис. 4, в).

Визначення ударної міцності за пониженої температури призводить до появи незначної зони руйнування у вигляді сітки тріщин, що відходять від місця падіння ударника (рис. 4, г).

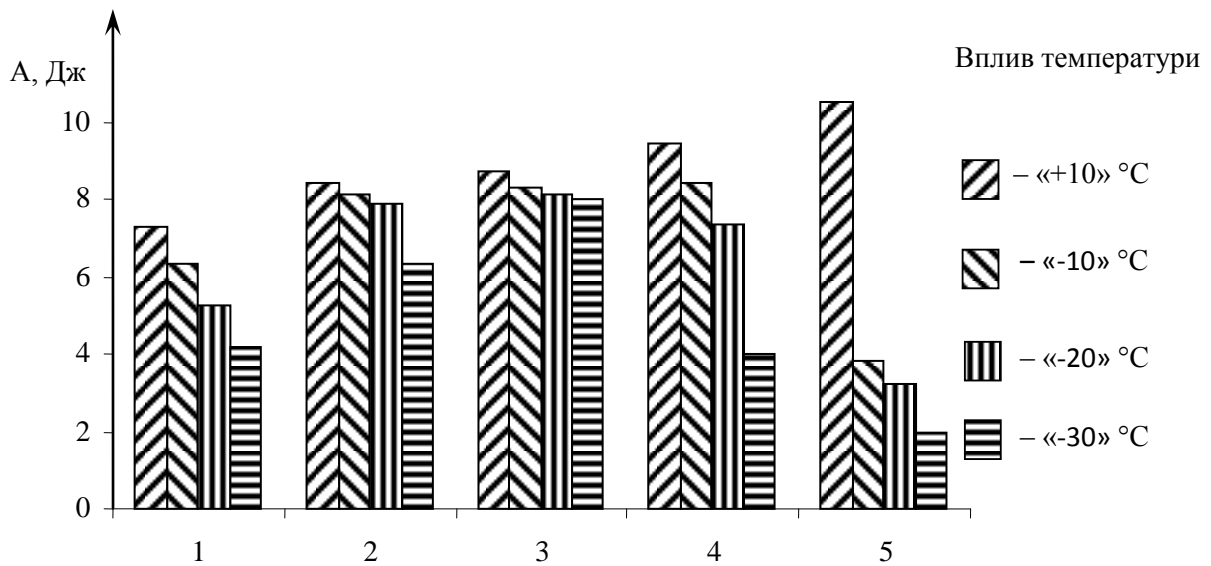
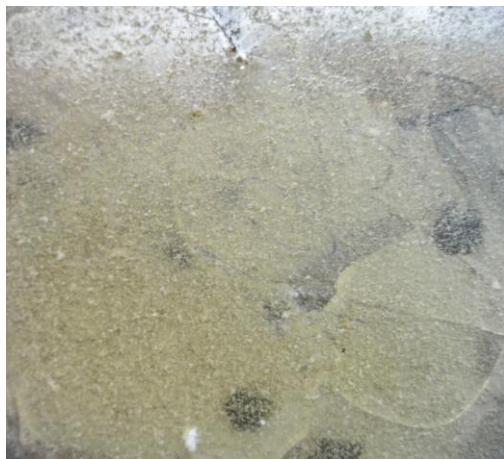


Рис. 3. - Залежність ударної міцності від температури епоксикомпозитів з вмістом фторопласту: 1 – без наповнювача; 2 – 10 мас.ч.; 3 – 30 мас.ч.; 4 – 50 мас.ч.; 5 – 70 мас.ч.



а



б



в



г

Рис. 4. - Загальний вигляд поверхні після досліджень на ударну міцність епоксикомпозитних покриттів наповнених порошком фторопласту: а – без наповнювача ( $t = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); б – без наповнювача ( $t = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); в – 30 мас.ч. ( $t = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); г – 30 мас.ч. ( $t = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Введення дисперсного наповнювача в кількості вище 50 мас.ч. призводить до появи мікротріщин на поверхні епоксикомпозитних покриттів без впливу зовнішнього динамічного навантаження, тому використання наповнювача в даній кількості є недоцільним.

**Висновки.** Експериментально підтверджено ефективність використання ультрадисперсного фторопласту в якості наповнювача для епоксиполімерних матриць в оптимальній кількості (30 мас.ч.). Це забезпечує формування епоксикомпозитного матеріалу, який характеризується підвищеною здатністю чинити опір крихкому руйнуванню під час експлуатації за понижених температур.

В умовах досліджень за температури  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  твердість зростає на 75 %, що забезпечує підвищену зносостійкість епоксикомпозитних покриттів з вмістом наповнювача (30 мас.ч.). Даний вміст наповнювача забезпечує стабільну ударну міцність покриттів в інтервалі температур  $0\text{...}-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  порівняно з іншим кількісним складом.

#### Список використаних джерел:

1. Савчук П.П. Особливості застосування епоксидних композиційних матеріалів у триботехніці / П.П. Савчук // Проблеми трибології. – 2008. – № 4 (50). – С. 120-125.
2. Осипчик В.С., Смотров С.А., Горбунова И.Ю. Влияние добавок эластомера на свойства эпоксидных композиций // Пластические массы. – 2008. – №4. – С. 32.
3. Суменкова О.Д., Лебедева Е.Д., Осипчик В.С. Композиционные материалы “холодного” отверждения на основе ЭД-20, модифицированные кремний-элементорганическими соединениями // Пластические массы. – 2003. – №12. – С. 8-9.
4. Гулай О.И., Средницкий Я.А. Свойства композиционных материалов на основе кремнийорганического лака КО-921, структурированных эпоксидной смолой ЭД-20 // Пластические массы. – 2001. – №12. – С. 21.
5. Хананашвили Л.М., Вардосанидзе Ц.Н., Миндиашвили Г.С., Цома Н.И. Композиционные полимерные материалы на основе эпоксикремнийорганических олигомеров // Пластические массы. – 1984. – №4. – С. 9.
6. Савчук П.П. Реологічні властивості епоксидних композитів з різним ступенем полідисперсного наповнення / П.П. Савчук, А.Г. Косторнов // Порошкова металургія. – 2009. – № 3/4. – С. 42-48.
7. Блинец М.М., Холодилов О.В., Кузьменкова Е.И. Влияние органических модификаторов и структурирующихся наполнителей на морфологию продуктов изнашивания эпоксидного полимера // Трение и износ. – 1991. – Т. 12. – №4. – С. 752-754.
8. Система антикоррозійного захисту об'єктів нафтогазового комплексу захисні покриття. Методи випробування покриттів в лабораторних умовах. ВБН В.2.3-00018201.01.02.01-96. – Київ: Державний комітет нафтової, газової та нафтопереробної промисловості України, 1996.

Стаття надійшла до редакції 15.03.2017