

УДК 667.64:678.026

О.В. Лещенко*Херсонська державна морська академія***ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СТРУКТУРНО-АКТИВНОЇ ДОБАВКИ НА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ**

Методом ІЧ-спектрального аналізу досліджено наявність активних груп в структурі наповнювача. Проведено дослідження впливу вмісту дисперсних часток стеарату кальцію на адгезійні, фізико-механічні і теплофізичні властивості композитних матеріалів. Вміст добавки змінювали у межах $q = 10...50$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 і 10 мас.ч. твердника ПЕПА. Введення стеарату кальцію у епоксидний зв'язувач за оптимального вмісту дозволяє підвищити адгезійну міцність у 1,8 рази, фізико-механічні властивості у 1,6 рази, теплофізичні властивості у 3,2 рази. Результати фізико-механічних властивостей підтверджено оптичною мікроскопією. Показано, що при введенні структурно-активної добавки за вмісту $q = 10...20$ мас.ч. формуються впорядкована структура без наявних включень, що дає можливість стверджувати про максимальний ступінь зшивання композитних матеріалів. Досліджено поведінку розроблених матеріалів в діапазоні температур $\Delta T = 303...473$ К. Встановлено абсолютні значення термічного коефіцієнта лінійного розширення матеріалів, які можливо використовувати у різних температурних діапазонах.

Ключові слова: дисперсний наповнювач, ІЧ-спектральний аналіз, адгезія, фізико-механічні властивості, теплофізичні властивості, структура зламу, оптична мікроскопія

А.В. Лещенко*Херсонская государственная морская академия***ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНО-АКТИВНОЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ**

Методом ИК-спектрального анализа исследовано наличие активных групп в структуре наполнителя. Проведено исследование влияния содержания дисперсных частиц стеарата кальция на адгезионные, физико-механические и теплофизические свойства композитных материалов. Содержание добавки меняли в пределах $q = 10...50$ масс.ч. на 100 масс.ч. эпоксидного олигомера ЭД-20 и 10 масс.ч. отвердителя ПЭПА. Введение стеарата кальция в эпоксидное связующее при оптимальном содержания позволяет повысить адгезионную прочность в 1,8 раза, физико-механические свойства в 1,6 раза, теплофизические свойства в 3,2 раза. Результаты физико-механических свойств подтверждено оптической микроскопией. Показано, что при введении структурно-активной добавки при содержании $q = 10...20$ масс.ч. формируются упорядоченная структура без видимых включений, что позволяет сделать вывод о максимальном степени сшивания композитных материалов. Исследовано поведение разработанных материалов в диапазоне температур $\Delta T = 303 ... 473$ К. Установлено абсолютные значения термического коэффициента линейного расширения материалов, которые можно использовать в различных температурных диапазонах.

Ключевые слова: дисперсный наполнитель, ИК-спектральный анализ, адгезия, физико-механические свойства, теплофизические свойства, структура излома, оптическая микроскопия

O.V. Leshchenko*Kherson State Maritime Academy***INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF A STRUCTURAL-ACTIVE ADDITION ON THE PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITES**

The presence of active groups in the structure of the filler was investigated by the method of IR-spectral analysis. The investigation of the influence of the content of disperse particles of calcium stearate on the adhesion, physical and mechanical and thermophysical properties of composite materials has been carried out. The content of the additive was changed within $q = 10...50$ parts by weight 100 parts epoxy oligomer ED-20 and 10 parts by PEPA fortress. The introduction of calcium stearate into the epoxy binder for optimum content allows to increase adhesion strength 1,8 times, physical and mechanical properties in 1,6 times, thermophysical properties in 3,2 times. The results of physical and mechanical properties are confirmed by optical microscopy. It was shown that when a structurally active additive is introduced in a content of $q = 10...20$ parts by weight. an ordered structure is formed without any inclusions, which makes it possible to assert the maximum degree of crosslinking of composite materials. The behavior of the developed materials in the temperature range $\Delta T = 303...473$ K is investigated. The absolute values of the thermal coefficient of linear expansion of materials, which can be used in different temperature ranges, are established.

Key words: disperse filler, IR-spectral analysis, adhesion, physical and mechanical properties, thermophysical properties, fracture structure, optical microscopy

Постановка проблеми. Модифікування полімерів не втрачає своєї актуальності, позаяк забезпечує зміну структури, що у свою чергу приводить до підвищення експлуатаційних характеристик. Створення нових модифікованих полімерних систем, які є термостабільними, забезпечують механічну міцність, низьку водопроникність, стійкість до агресивних середовищ є пріоритетним напрямком сучасного матеріалознавства. Проте застосування хімічних компонентів

(модифікаторів, пластифікаторів, ініціаторів) для модифікування полімерів призводить до зростання вартості матеріалів [1-6].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Одним із напрямків забезпечення високих експлуатаційних характеристик є використання дисперсних добавок, які водночас можуть виступати модифікаторами чи поверхнево-активними речовинами [2-7]. Одним із таких добавок є Calcium Stearate (Стеарат кальцію), що використовують як пластифікатор, стабілізатор, і поверхнево-активну речовину. Стеарат кальцію (СК) використовують при виробництві будівельних матеріалів на основі цементних сумішей в якості ефективної гідрофобної добавки. СК є антиагломеруючою добавкою для синтетичних каучуків. Також використовують в якості пластифікатора в пластмасовій промисловості.

Отже, науково-обґрунтоване введення структурно-активної добавки СК у епоксидний зв'язувач забезпечить використання нових полімерних матеріалів, які експлуатують в умовах дії агресивних середовищ, статичних і динамічних навантажень.

Мета роботи – дослідження впливу вмісту структурно-активного наповнювача на властивості епоксидних композитів.

Методика дослідження. Основним компонентом для зв'язувача при формуванні КМ вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується комплексом покращених властивостей порівняно з іншими відомими реактопластами, а саме: високою адгезійною міцністю до металевої основи, можливістю затвердження при низьких температурах, малою усадкою та ін.

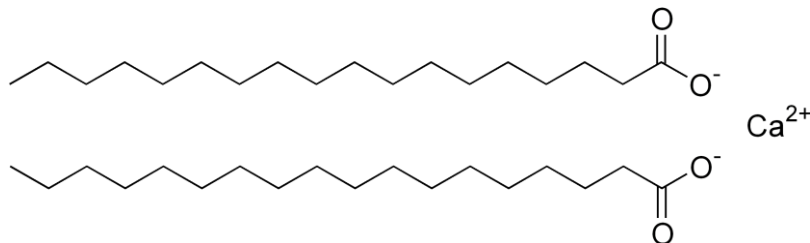
Для зшивання епоксидних композицій використовували твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78), який дозволяє зшивати матеріали при кімнатних температурах.

Як мікродисперсний наповнювач використано частки порошку Стеарат кальцію (Calcium Stearate). Це порошок білого кольору Італійського виробництва. Добавку переважно використовували у вигляді наповнювачів для композитних матеріалів будівельного призначення.. Розмір часток становить 8...12 мкм. Структурна формула і характеристики наповнювача наведено на рис. 1 і табл. 1.

Таблиця 1

Характеристика Стеарат кальцію

Характеристики	Calcium Stearate
Формула	$\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$
Колір	Білий
Запах	Немає
Молярна маса, г/моль	607,02
Температура плавлення, °С	130...150
Густина, ρ , кг/м ³	1035
Розчинність у воді	Не розчинний
Вартість, грн/кг	3,9

Рис. 1. Структура формула наповнювача $\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$

У роботі досліджували наступні властивості КМ: адгезійну міцність при відриві і зсуві, залишкові напруження; руйнівні напруження та модуль пружності при згинанні, ударну в'язкість; теплостійкість, усадку, термічний коефіцієнт лінійного розширення; активність добавки, яку використовували як наповнювач досліджували за допомогою ІЧ-спектрального аналізу; структуру композитних матеріалів досліджували методом оптичної мікроскопії.

Адгезійну міцність матриці до металевої основи досліджували, вимірюючи руйнівне напруження («метод грибків») при рівномірному відриві пари склеєних зразків згідно

ГОСТ 14760-69. Дослідження адгезійної міцності при зсуві проводили згідно ГОСТ 14759-69, аналогічно вимірюючи 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. Слід зазначити, що площа склеювання зразків, які досліджували при відриві та зсуві, була однаковою.

Залишкові напруження у матриці визначали консольним методом [8]. Покриття товщиною $\delta = 0,3 \dots 0,5$ мм формували на сталевій 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.

Ударну в'язкість визначали за методом Шарпі відповідно до ГОСТ 4647-80 на маятниковому копрі МК-30 при температурі $T = 298 \pm 2$ К і відносній вологості $d = 50 \pm 5$ %. Використовували зразки розміром $l \times b \times h = (63,5 \times 12,7 \times 12,7) \pm 0,5$ мм. Відстань між опорами $l = 40 \pm 0,5$ мм.

Теплостійкість (за Мартенсом) матриці визначали згідно з ГОСТ 21341-75. Методика дослідження полягає у визначенні температури, при якій досліджуваний зразок нагрівали зі швидкістю $v = 3$ К/хв під дією постійного згинаючого навантаження $F = 5 \pm 0,5$ МПа, внаслідок чого він деформується на задану величину ($h = 6$ мм).

Термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) матеріалів розраховували за кривою залежності відносної деформації від температури, апроксимуючи цю залежність експоненціальною функцією. Відносну деформацію визначали за зміною довжини зразка при підвищенні температури у стаціонарних умовах (ГОСТ 15173-70). Розміри зразків для дослідження: $65 \times 7 \times 7$ мм, непаралельність шліфованих торців складала не більше 0,02 мм. Перед дослідженням вимірювали довжину зразка з точністю $\pm 0,01$ мм. Швидкість підйому температури становила $v = 2$ К/хв.

Відхилення значень при дослідженні показників фізико-механічних і теплофізичних властивостей КМ становило 4...6 % від номінального.

Для дослідження хімічних зв'язків у наповнювачі використовували ІЧ-спектральний аналіз. ІЧ-спектри реєстрували на спектрофотометрі марки «IRAffinity-1» (Японія) у ділянці хвильових чисел $\nu = 400 \dots 2400$ 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 $\nu = \pm 0,01$ см^{-1} , а при визначенні точності розташування піку $\nu = \pm 0,125$ см^{-1} . Фотометрична точність становила $\pm 0,2$ % при програмному управлінні щільною і тривалістю інтегрування $t = 10$ с. Крок інтегрування $\Delta\lambda = 4$ см^{-1} .

Дослідження структури (топології) КМ проводили на металографічному мікроскопі моделі XJL-17AT, який обладнаний камерою Levenhuk C310 NG (3,2 Mega Pixels). Діапазон збільшення зображення від $\times 100$ до $\times 1600$ разів. Для обробки цифрових зображень використовували програмне забезпечення «Levenhuk TourView».

Експериментальні результати. Попередньо, методом ІЧ-спектрального аналізу визначали хімічну активність часток Стеарату кальція, тобто наявність активних груп в його структурі вивченням ІЧ-спектру СК в діапазоні хвильових чисел $\nu = 400 \dots 4000$ см^{-1} , (рис. 2) виявлено смуги поглинання характерні для функціональних груп, аналіз яких наведено у табл. 2 [9-10].

Отже, методом ІЧ-спектрального аналізу визначали хімічну активність $\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$. Враховуючи представлений спектр смуг поглинання (рис. 2, табл. 2) можна констатувати про активність дисперсної добавки.

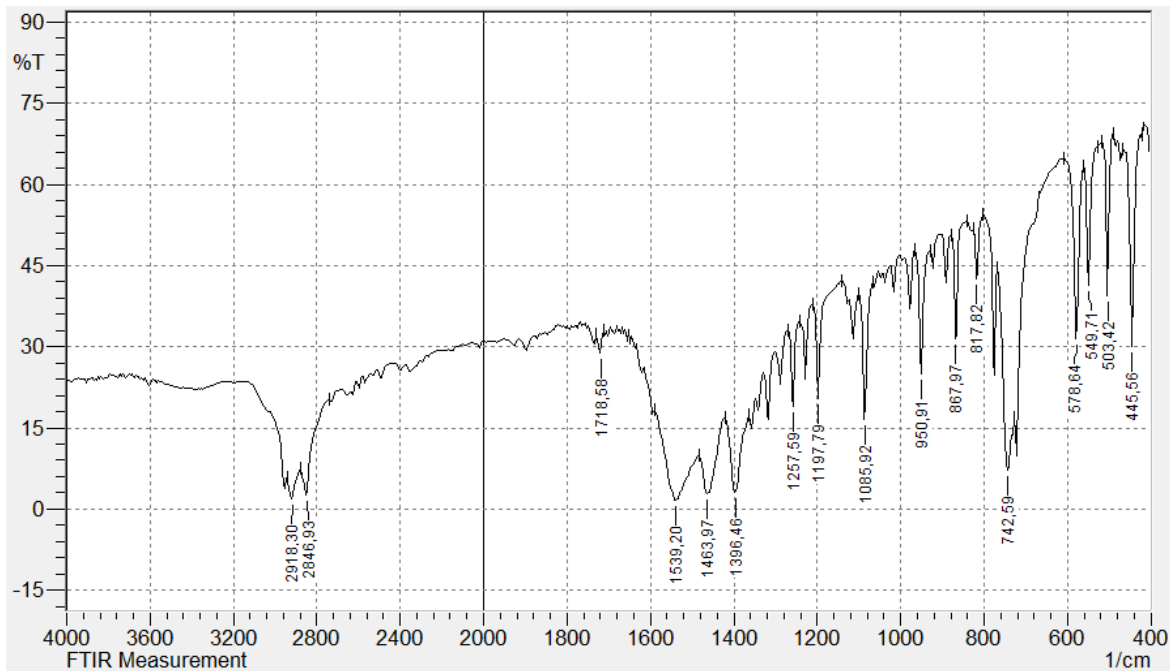


Рис. 2. Спектр наповнювача $\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ у ділянці хвильових чисел $\nu = 400 \dots 4000 \text{ cm}^{-1}$

Таблиця 2

Характеристичні смуги поглинання згідно ІЧ-спектру часток $\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$

№ п/п	Хвильове число, ν , cm^{-1}	Інтенсивність, T , %	Відносна площа піка, S , %	Групи, що відповідають характеристичним смугам поглинання
1	445	30,0	11,1	-C-H- деформаційні коливання аліфатичного ланцюга
2	503	39,5	5,9	
3	549	41,4	7,8	
4	578	31,3	13,0	
5	742	7,2	31,8	(CH_2) $_x$ деформаційні площинні маятникові коливання
6	817	42,5	7,0	-C-H- деформаційні коливання аліфатичного ланцюга
7	867	31,3	12,4	
8	950	25,0	14,2	
9	1085	16,6	16,3	
10	1197	20,3	13,0	Валентні коливання транс розміщених метиленових груп
11	1257	19,0	12,4	Валентні коливання-CO-
12	1396	3,1	59,4	Карбоксилат-аніон ν симетричні C-O-фрагменту
13	1463	2,8	70,0	- CH_2 - деформаційні площинні ножничні коливання фрагменту $-\text{CH}_2\text{-C-O}$
14	1539	1,6	127,5	Карбоксилат-аніон ν асиметричні C-O-
15	1718	28,7	4,8	-C=O валентні коливання
16	2846	2,5	129,7	-C-H ₂ сильні ν асиметричні коливання
17	2918	1,8	88,1	-C-H ₂ сильні ν симетричні коливання

Надалі досліджували вплив вмісту $\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ на адгезійну міцність при відриві (σ_d), зсуві (τ) і залишкові напруження (σ_3) у КМ.

Встановлено, що введення у епоксидний олігомер ЕД-20 часток СК за вмісту $q = 10$ мас.ч. приводить до монотонного зростання адгезійної міцності при відриві КМ з 24,4 МПа (для епоксидної матриці) до 34,0 МПа (рис. 3, крива 1), що підтверджує попередні результати дослідження отримані на основі ІЧ-спектрального аналізу, тобто активність добавки. Максимум на кривій залежності адгезійної міцності від вмісту СК встановлено за вмісту $q = 20$ мас.ч. За такого

вмісту реалізується максимальна взаємодія С-О- і -С=О груп добавки із компонентами зв'язувача, що прискорює перебіг фізико-хімічних процесів зшивання полімеру із металевою основою. Це забезпечує зростання адгезійної міцності при відриві з 24,4 МПа до 39,0 МПа. Подальше введення ($q = 30 \dots 50$ мас.ч.) часток СК у епоксидний зв'язувач призводить до зниження адгезійної міцності ($\sigma_a = 36,0 \dots 29,0$ МПа), що свідчить про перенасичення реакційно здатних груп. Це у свою чергу, призводить до неповного зшивання адгезиву і відповідно не забезпечує міцний зв'язок «полімер-основа».

Аналіз залежності адгезійної міцності при зсуві від вмісту СК дозволив виявити подібну залежність (рис. 3, крива 2). Тобто, при введенні часток СК за вмісту $q = 10 \dots 30$ мас.ч. спостерігали зростання адгезійної міцності при відриві – $\tau = 9,2 \dots 9,5$ МПа. Водночас, максимальне значення адгезійної міцності при зсуві, яке становить $\tau = 9,5$ МПа спостерігали при введенні добавки за вмісту $q = 40$ мас.ч.

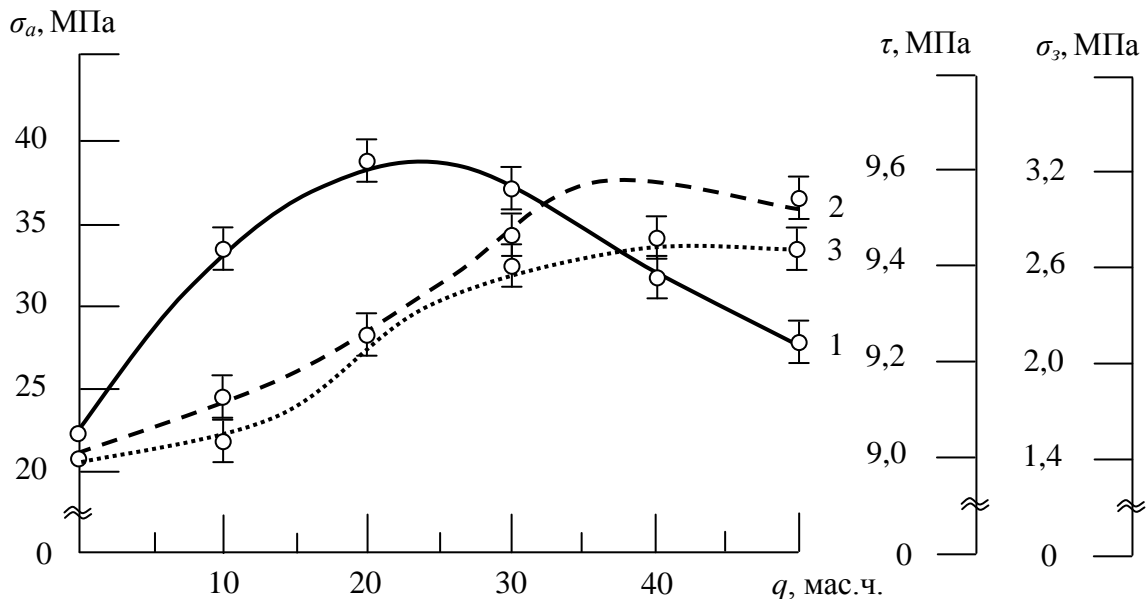


Рис. 3. Залежність адгезійної міцності (σ_a , τ) і залишкових напружень (σ_3) КМ від вмісту наповнювача СК: 1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a); 2 – адгезійна міцність при зсуві (τ); 3 – залишкові напруження

Аналіз праць [2-5] свідчить, що збільшення ступеня зшивання епоксидного олігомера призводить до зростання залишкових напружень внаслідок формування невірноваженого стану системи. При цьому високі показники залишкових напружень негативно впливають на довговічність захисних покриттів, які експлуатують в умовах динамічних навантажень та впливу зовнішніх факторів. Тому, актуальним є дослідження впливу часток СК на залишкові напруження композитного матеріалу. Встановлено переважно лінійну залежність зростання залишкових напружень від вмісту добавки (рис. 3, крива 3). Показано, що величина залишкових напружень не сягає максимального значення ($\sigma_3 = 2,0$ МПа) при максимальному значенні адгезійної міцності при відриві ($q = 20$ мас.ч.). Це свідчить про те, що введення у композит часток СК приводить до формування врівноваженої термодинамічної полімерної системи, що забезпечує довговічність розробленого матеріалу у процесі експлуатації. Введення часток СК у епоксидний зв'язувач за вмісту $q = 30 \dots 50$ мас.ч. призводить до формування КМ із максимальними значеннями залишкових напружень, які становлять $\sigma_3 = 2,4 \dots 2,6$ МПа, що опосередковано свідчить про формування матеріалів з напруженим станом. Такі захисні покриття швидко старіють у критичних умовах експлуатації, що суттєво зменшує ресурс роботи технологічного устаткування. Комплексний аналіз кривої адгезійної міцності при зсуві і залишкових напружень (рис. 3, крива 2 і 3) дозволяє констатувати, що використання КМ із максимальними значеннями адгезійної міцності при зсуві не є доцільним. У даному аспекті необхідно враховувати вище наведені фактори. Таким чином для забезпечення тривалої експлуатації поверхонь технологічного устаткування від зовнішніх факторів доцільно використовувати композицію із наступним вмістом: епоксидний олігомер ЕД-20 – 100 мас.ч., дисперсний стеарат кальцію – 20 мас.ч., твердник ПЕПА – 10 мас.ч.

За такого вмісту формуються адгезиви, які забезпечують комплекс вимог, які висувають до захисного покриття.

Для забезпечення тривалої експлуатації розроблених матеріалів проводили дослідження впливу вмісту стеарату кальцію на фізико-механічні властивості. Зокрема досліджували вплив добавки на показники руйнівних напружень при згинанні, модуль пружності при згинанні і ударну в'язкість.

Встановлено, що введення у епоксидний зв'язувач наповнювача СК за вмісту $q = 10 \dots 20$ мас.ч. приводить до підвищення показників руйнівних напружень при згинанні КМ відносно матриці в 1,6 рази. Вважали, що підвищення стійкості розробленого матеріалу до критичного навантаження ($\sigma_{3z} = 72,0$ МПа) пов'язано із впливом стеаринової кислоти аліфатичного ряду ($\nu = 445 \dots 578 \text{ см}^{-1}$, $\nu = 817 \dots 1085 \text{ см}^{-1}$), яка входить у склад дисперсної добавки та забезпечує поряд із зменшенням водопроникності високу пружність. Дані положення добре узгоджуються із результатами оптичної мікроскопії (рис. 5, б, в). Структура зламу полімеру характеризується однорідністю без присутніх дефектів. Лінії блоків руйнування зосереджено у напрямку прикладення навантаження, що і забезпечує високі показники руйнівних напружень при згинанні.

Подальше введення часток СК за вмісту $q = 30 \dots 50$ мас.ч. призводить до зниження руйнівних напружень при згинанні $\sigma_{3z} = 60,0 \dots 57,0$ МПа. Враховуючи ступінь наповнення полімеру зростає і густина просторової сітки, що зумовлює формування дефектів у структурі через неповне змочування часток зв'язувачем (рис. 5, г-е).

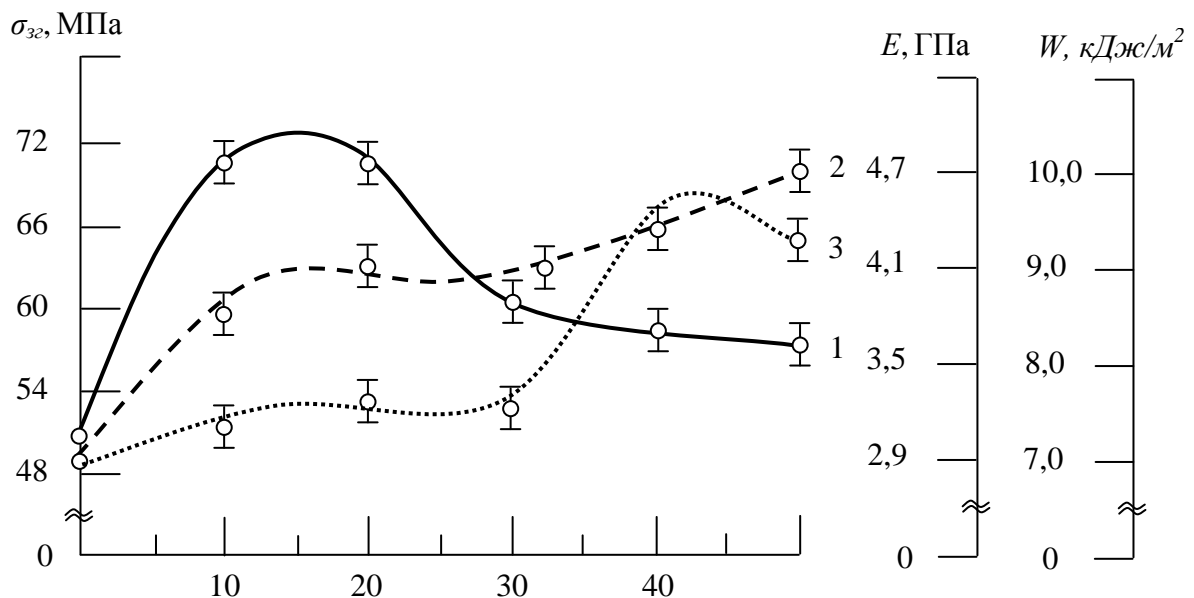


Рис. 4. Залежність руйнівних напружень при згинанні (σ_{3z}), модуля пружності при згинанні (E) і ударної в'язкості (W) КМ від вмісту наповнювача СК: 1 – руйнівні напруження при згинанні (σ_{3z}); 2 – модуль пружності при згинанні (E); 3 – ударна в'язкість (W)

Надалі аналізували залежність модуля пружності при згинанні від вмісту СК (рис. 4, крива 2). Встановлено, зростання модуля пружності (з $E = 2,9$ ГПа до $E = 4,7$ ГПа) при введенні часток стеарату кальцію з $q = 10$ мас.ч. до $q = 50$ мас.ч. Максимальне значення модуля пружності $E = 4,7$ ГПа спостерігали при введенні СК за вмісту $q = 50$ мас.ч., що пов'язано із зростанням жорсткості внаслідок механічного ущільнення полімеру. Водночас, структура таких полімерів характеризується наявністю значної кількості дефектів (рис. 5, е), що підвищує водопроникність та призводить до зменшення терміну експлуатації таких матеріалів.

Паралельно аналізували ударну в'язкість епоксикомпозитів, наповнених частками СК. Значення ударної в'язкості корелюють із значеннями модуля пружності при згинанні (рис. 4, крива 2 і 3), що підтверджує достовірність отриманих результатів дослідження. Максимум на кривій залежності ударної в'язкості встановлено при введенні часток СК $q = 40$ мас.ч. Ударна в'язкість таких матеріалів становить $W = 9,9$ кДж/м².

Комплексні дослідження фізико-механічних властивостей КМ від вмісту СК дозволяють констатувати, що для забезпечення тривалої експлуатації розроблених матеріалів необхідно

враховувати як високу пружність, так і достатню жорсткість. Враховуючи дані аспекти рекомендовано використовувати композицію із наступним вмістом: епоксидний олігомер ЕД-20 – 100 мас.ч., дисперсний стеарат кальцію – 10...20 мас.ч., твердник ПЕПА – 10 мас.ч. За такого вмісту формуються композити, які забезпечують комплекс вимог, які висувають до високоміцних полімерних композитів.

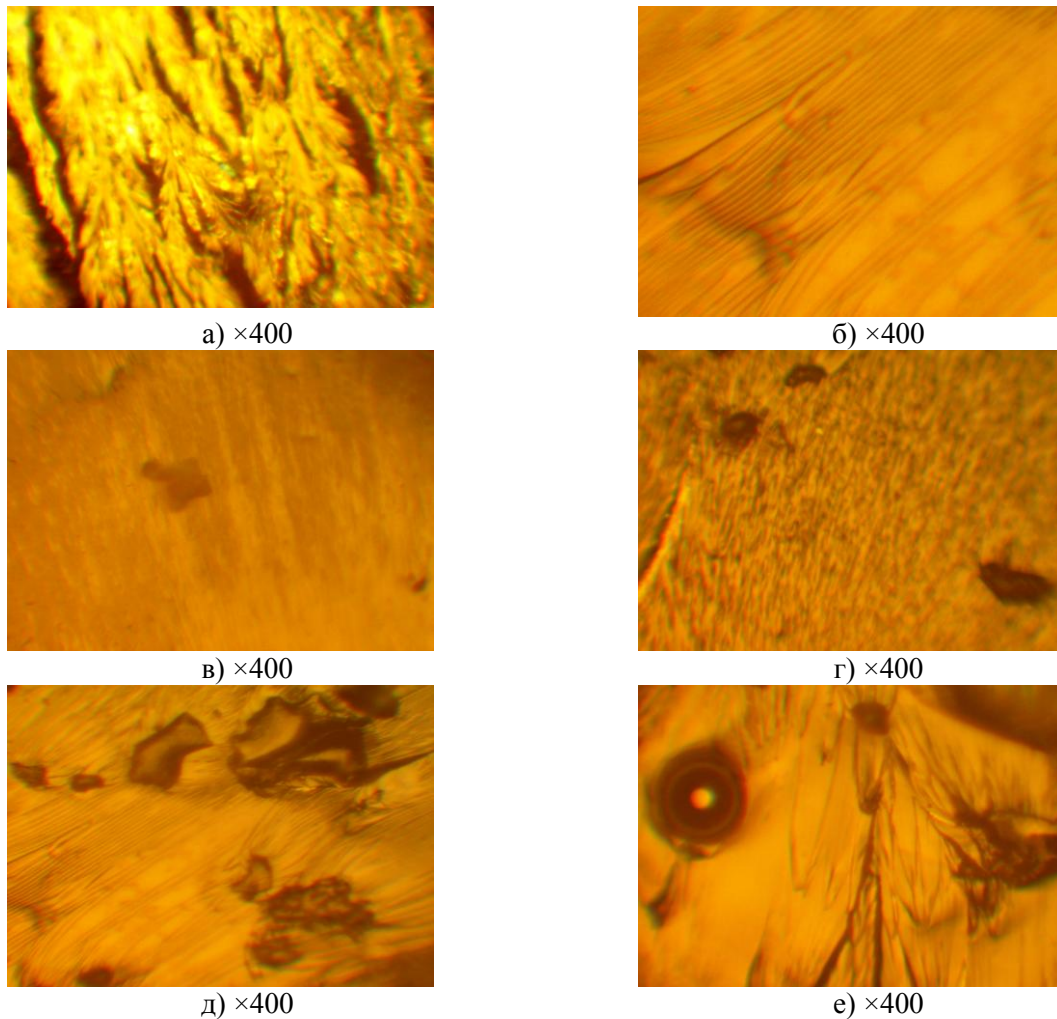


Рис. 5. Фрактограми зламу КМ, наповнених частками стеарату кальція: а) матриця; б) 10 мас.ч.; в) 20 мас.ч.; г) 30 мас.ч.; д) 40 мас.ч.; е) 50 мас.ч.

Так, як захисні покриття використовують у різних сферах промисловості, зокрема і у суднобудуванні в різних температурних діапазонах, вагомим є дослідження теплофізичних властивостей КМ наповнених частками СК.

Попередніми дослідженнями встановлено [2-4], що теплостійкість за Мартенсом модифікованої УЗО епоксидної матриці становить – $T = 341$ К (табл. 3). Введення СК за вмісту $q = 10...30$ мас.ч. приводить до незначного підвищення показників теплостійкості $\Delta T = 4$ К. Надалі введення часток СК за вмісту $q = 40...50$ мас.ч. забезпечує зменшення теплофізичних властивостей до $T = 344...343$ К. Значення теплостійкості при введенні часток СК за вмісту $q = 40...50$ мас.ч. зменшується не нижче рівня епоксидної матриці, що свідчить рівномірний перебіг процесів при нагріванні у КМ. Додатковий аналіз температури склування полімерів показує кореляцію отриманих значень, а отже достовірність отриманих результатів (табл. 3). Показники температури склування зростають від $T_c = 327$ К (для вихідної епоксидної матриці) до $T_c = 347...368$ К.

Додатково можна зазначити, що КМ наповнений частками СК є синдиментаційно стійким, позаяк значення усадки матеріалів не перевищує 1% (табл. 3).

Теплофізичні властивості КМ

№	Характеристики	Вміст стеарату кальцію, <i>q</i> , мас.ч.					
		матриця	10	20	30	40	50
1	Теплостійкість (за Мартенсом), <i>T</i> , К	341	345	345	346	344	343
2	Температура склування, <i>T_c</i> , К	327	347	368	368	365	366
3	Усадка, <i>δ</i> , %	0,32	0,33	0,37	0,42	0,41	0,42

Для дослідження здатності чинити опір розроблених полімерів тепловому впливу у діапазоні більш високих температур ($T = 303 \dots 473$ К) проводили дослідження коефіцієнту лінійного розширення (ТКЛР).

Показано (табл. 4), що із зростанням температури ТКЛР епоксикомпозитних матеріалів збільшується, тоді як відносно епоксидної матриці він зменшується. Це свідчить про високий ступінь зшивання при введенні оптимального вмісту дисперсних добавок, за рахунок максимального ущільнення просторової сітки полімеру. Аналіз поведінки розроблених матеріалів у області лінійного розширення за температур: $\Delta T = 303 \dots 323$ К, $\Delta T = 303 \dots 373$ К, $\Delta T = 303 \dots 423$ К, $\Delta T = 303 \dots 473$ К, дозволяє стверджувати, що найменшим значенням ТКЛР характеризуються КМ із вмістом СК $q = 10 \dots 20$ мас.ч. ТКЛР матеріалів коливається в межах $\alpha = (3,99 \dots 4,02) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ у температурному діапазоні – $\Delta T = 303 \dots 323$ К. Водночас, у більш високому температурному діапазоні $\Delta T = 303 \dots 473$ К, найменше значення термічного коефіцієнту лінійного розширення ($\alpha = (3,20) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) встановлено для КМ із вмістом $q = 30$ мас.ч. Вважали, поясненням цього є вповільнення сегментальної рухливості міжвузлових молекулярних ланцюгів зумовленої зростанням густини полімеру.

Таблиця 4

Термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) КМ за різних температурних діапазонів випробувань

№	Вміст стеарату кальцію, <i>q</i> , мас.ч.	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}, \text{ K}^{-1}$			
		Температурні діапазони випробування, ΔT , К			
		303...323	303...373	303...423	303...473
1	-	6,3	6,8	9,9	10,9
2	10	$3,99 \times 10^{-6}$	1,60	2,15	3,25
є	20	$4,02 \times 10^{-6}$	1,61	2,25	3,29
4	30	$4,02 \times 10^{-6}$	1,58	2,27	3,20
5	40	$4,13 \times 10^{-6}$	1,61	2,26	3,46
6	50	$4,10 \times 10^{-6}$	1,61	2,25	3,48

Висновки. У роботі встановлено наступне.

1. Проведено ІЧ-спектральний аналіз часток стеарату кальція, який дозволив виявити у його структурі значну кількість активних груп в діапазоні хвильових чисел $\nu = 400 \dots 4000 \text{ cm}^{-1}$. Виявлення у структурі добавки стеаринової кислоти аліфатичного ряду при $\nu = 445 \dots 578 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 817 \dots 1085 \text{ cm}^{-1}$ забезпечує високу пружність розроблених матеріалів.

2. Для формування покриттів, які забезпечують тривалу експлуатацію поверхонь технологічного устаткування від зовнішніх факторів доцільно використовувати адгезиви, що містять стеарат кальцію за вмісту $q = 20$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомера ЕД-20 і 10 мас.ч. твердника ПЕПА. Такі матеріали характеризуються наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 39,0$ МПа, при зсуві – $\tau = 9,3$ МПа, залишкові напруження – $\sigma_s = 2,0$ МПа.

3. Для формування покриттів, які забезпечують високі механічні властивості і відповідно тривалу експлуатацію поверхонь технологічного устаткування доцільно використовувати композити, що містять стеарат кальцію за вмісту $q = 10 \dots 20$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомера ЕД-20 і 10 мас.ч. твердника ПЕПА. Такі матеріали характеризується наступними властивостями: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{3z} = 72,0$ МПа, модуль пружності при згинанні – $E = 3,9 \dots 4,1$ ГПа, ударна в'язкість – $W = 7,4 \dots 7,6$ кДж/м².

4. Результати, отримані методом оптичної мікроскопії, добре узгоджуються з випробуваннями фізико-механічних властивостей матеріалів. Фрактограми зламу епоксидного композиту за вмісту наповнювача $q = 10 \dots 30$ мас.ч. характеризуються впорядкованою структурою, без наявних включень. Тоді, як матеріали із вмістом наповнювача $q = 40 \dots 50$ мас.ч. характеризуються термодинамічно неврівноваженою структурою, що призводить до утворення повітряних включень та агломератів.

5. Для формування покриттів, з підвищеними теплофізичними властивостями, що забезпечують стійкість до лінійних та об'ємних деформацій у процесі експлуатації доцільно використовувати композити, що містять стеарат кальцію за вмісту $q = 10 \dots 30$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомера ЕД-20 і 10 мас.ч. твердника ПЕПА. Такі матеріали характеризується наступними властивостями: теплостійкість за Мартенсом – $T = 345 \dots 346$ К, температура склування – $T_c = 347 \dots 368$ К, усадка – $\delta = 1$ %; термічний коефіцієнт лінійного розширення у діапазоні підвищеної температури $\Delta T = 303 \dots 473$ К становить – ($\alpha = (3,20) \times 10^{-5}$ К⁻¹), що у 3 рази є меншим за значення ТКЛР епоксидної матриці.

Література

1. Мартинюк М.І. Епоксидні смоли і композиційні матеріали на їх основі / М.І. Мартинюк, Г.О. Сіренко, Л.Я. Бойко // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. – Випуск ХVІІІ. – 2014. – С. 115-132.
2. Букетов А.В. Полимеркомпозитные защитные огнеупорные покрытия: монография / А.В. Букетов, А.В. Акимов, А.А. Сапронов – Херсон: ХГМА, 2017. – 172 с.
3. А. В. Букетов. Відновлення засобів транспорту фулереновмісними епоксикомпозитами / А. В. Букетов, О.О. Сапронов, М.В. Браїло, Н.М. Букетова, L. Dulebová, В.Л. Алексенко, В.М. Яцюк. – Херсон: ХДМА, 2018. – 164 с.
4. Ходаковський О. В. Дослідження фізико-механічних властивостей модифікованих парааміноазобензолом епоксидних композитів для ремонту засобів транспорту / О.В. Ходаковський, М.Ю. Амелін, Н.М. Букетова, О.О.Сапронов, В.М. Яцюк // Науковий вісник ХДМА, 2017. – №1(16). – С. 113-120.
5. Buketov A. Enhancing performance characteristics of equipment of sea and river transport by using epoxy composites / A. Buketov, P. Maruschak, O. Sapronov, D. Zinchenko, V. Yatsyuk, S. Panin // Transport – 2016. – Vol. – 31(3). – P. 333-342.
6. Амелін М.Ю. Відновлення деталей транспорту полімерними композитами з мікродисперсними частками, що є відходами виробництва // М.Ю.Амелін, О.О.Сапронов, О.В.Ходаковський, Н.М.Букетова // Наукові нотатки. – Луцьк: ЛНТУ. – Випуск 60. – 2017. – С. 22-30.
7. Сапронов О.О. Використання дисперсних добавок для підвищення теплофізичних властивостей полімерних захисних покриттів / О.О.Сапронов, О.В.Лещенко // Вісник ХНТУ – 2018. – №1(64). – Р. 57-61.
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.

Стаття надійшла до редакції 18.06.2018