

УДК 667.64:678.026

О.О. Сапронов, О.В. Шарко, Д.Г. Круглий, К.М. Клевцов, Е.С. Аппазов

Херсонська державна морська академія

**ЕПОКСИДНІ КОМПОЗИТИ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ РЕСУРСУ РОБОТИ ДЕТАЛЕЙ
ЗАСОБІВ ТРАНСПОРТУ**

При формуванні епоксидних композитів використано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20, який характеризується поліпшеною адгезійною міцністю та незначною усадкою. Для зшивання епоксидних композитів використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА, що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. Показано, що для формування композитів з поліпшеними показниками когезійної міцності доцільно використовувати бор кристалічний за вмісту $q = 40$ мас.ч., що забезпечує перерозподіл енергії удару по об'єму матеріалу при навантаженнях ударного характеру. Це дозволяє знизити швидкість поширення тріщин, тим самим підвищити когезійну міцність епоксидних композитів і покриттів на їх основі. Методом оптичної мікроскопії проаналізовано структуру зламу епоксидних композитів і визначено оптимальний вміст наповнювача, при якому спостерігали впорядковану структуру, без дефектів, що забезпечує високі показники когезійної міцності матеріалів.

Ключові слова: епоксидний композит, наповнювач, ударна в'язкість, поверхня зламу.

А.А. Сапронов, А.В. Шарко, Д.Г. Круглий, К.М. Клевцов, Е.С. Аппазов

Херсонская государственная морская академия

**ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ РЕСУРСА РАБОТЫ ДЕТАЛЕЙ
СРЕДСТВ ТРАНСПОРТА**

При формировании эпоксидных композитов использовано эпоксидный диановый олигомер марки ЭД-20, который характеризуется улучшенной адгезионной прочностью и незначительной усадкой. Для сшивания эпоксидных композитов использован отвердитель полиэтиленполиамин ПЭПА, что позволяет отверждать материалы при комнатных температурах. Показано, что для формирования композитов с улучшенными показателями когезионной прочности целесообразно использовать бор кристаллический при содержании $q = 40$ мас.ч., что обеспечивает перераспределение энергии удара по объему материала при нагрузках ударного характера. Это позволяет снизить скорость распространения трещин, тем самым повысить когезионную прочность эпоксидных композитов и покрытий на их основе. Методом оптической микроскопии проанализирована структура излома эпоксидных композитов и определено оптимальное содержание наполнителя, при котором наблюдали упорядоченную структуру, без дефектов, что обеспечивает высокие показатели когезионной прочности материалов.

Ключевые слова: эпоксидный композит, наполнитель, ударная вязкость, поверхность излома.

O.O. Saponov, O.V. Sharko, D.G. Krugliy, K.M. Klevtsov, E.S. Appazov

Kherson State Maritime Academy

**EPOXY COMPOSITES FOR IMPROVING RESOURCE WORK OF DETAILS
VEHICLES OF TRANSPORT**

Epoxydiane oligomer of the mark ED-20, which is characterized by improved adhesive strength and insignificant shrinkage was used in the formation of epoxy composites. Polyethylene polyamine (PEPA) was used for crosslinking of epoxy composites, which allows to cure materials at room temperature. It is shown that in order to form composites with improved cohesive strength, it is advisable to use a crystalline boron at a content of $q = 40$ pts.wt., which ensures the redistribution of impact energy over the volume of the material under impact stresses. This allows to reduce the rate of crack propagation, thereby increasing the cohesive strength of epoxy composites and coatings on their basis. The structure of the fracture of epoxy composites was analyzed by optical microscopy method and the optimum content of the filler, in which an ordered structure was observed without defects, which provides high coefficients of cohesive strength of materials was determined.

Key words: epoxy composite, filler, impact strength, fracture structure.

Постановка проблеми. На сьогодні важливою проблемою багатьох галузей промисловості є захист деталей транспорту, які експлуатують в умовах впливу агресивних середовищ, змінних температур, статичних і динамічних навантажень. Вирішуючи це питання, використовують захисні полімерні покриття. Водночас відомо [1-5], що експлуатаційні і технологічні характеристики захисних покриттів залежать від вибору зв'язувача. Використання покриттів на акриловій основі не є актуальним, позаяк поверхні устаткування, у тому числі і деталі транспорту зазнають корозійного руйнування вже у перші 3...6 місяців експлуатації. Окрім того, такі матеріали характеризуються невисокими показниками адгезійної міцності та фізико-механічних характеристик, що обмежує напрямки використання таких матеріалів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Аналіз властивостей відомих зв'язувачів [6-11], які використовують для формування захисних покриттів дозволив зупинитися на епоксидному. Він характеризується цілим комплексом властивостей, а саме: високою адгезійною міцністю,

можливістю затверджування при низьких температурах, малою усадкою, технологічністю при нанесенні на довговимірні деталі складного профілю, наявністю значної кількості аналогів, у тому числі на території України. При цьому до основних недоліків таких матеріалів можна віднести крихкість, що у свою чергу призводить до формування покриттів із незначними показниками ударної в'язкості. Вирішенням цього питання є можливість фізичної модифікації зв'язувача, що дозволить нівелювати крихкість і додатково забезпечити необхідний комплекс фізико-механічних властивостей, корозійну тривкість і зносостійкість та можливість відновлення робочих поверхонь технологічного устаткування багатьох галузей промисловості.

Мета роботи – розробка заходів щодо підвищення ресурсу роботи деталей засобів транспорту за рахунок використання епоксидних композитів.

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

Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. Відомо [1], що ПЕПА є низькомолекулярною речовиною, яка складається з 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 використано дрібнодисперсні частки ($d = 8...10$ мкм) бору кристалічного (БК). Бор кристалічний має ромбоєдричну форму (густина $\rho = 2,45$ г/см³), яка складається з майже правильних ікосаєдрів B_{12} із частково деформованим кубічним щільним формоутворенням. Ця фаза формується за присутності вуглецю або азоту і залежно від способу отримання приймає наступний вигляд – $B_{50}C_2$ або $B_{50}N_2$.

Наповнений частками БК епоксидний композит формували за такою технологією: попереднє дозування епоксидної діанової смоли ЕД-20, підігрівання смоли до температури $T = (353 \pm 2)$ К і її витримка при цій температурі впродовж часу $\tau = (20 \pm 0,1)$ хв; дозування наповнювача і подальше його введення в епоксидний зв'язувач; гідродинамічне поєднання олігомеру ЕД-20 і нанонаповнювача впродовж часу $\tau = (1 \pm 0,1)$ хв; ультразвукова обробка композиції впродовж часу $\tau = (1,5 \pm 0,1)$ 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. Потім проводили полімеризацію КМ за експериментально встановленим режимом: формування зразків і їх витримка впродовж часу $\tau = (12,0 \pm 0,1)$ год за температури $T = (293 \pm 2)$ К, нагрівання зі швидкістю $v = 3$ К/хв до температури $T = (393 \pm 2)$ К, витримка КМ впродовж часу $\tau = (2,0 \pm 0,05)$ год, повільне охолодження до температури $T = (293 \pm 2)$ К. З метою стабілізації структурних процесів перед проведенням випробувань зразки з КМ витримували впродовж $\tau = 24$ год на повітрі за температури $T = (293 \pm 2)$ К.

У роботі досліджували ударну в'язкість, а також топологію зламу КМ за допомогою оптичної мікроскопії. Ударну в'язкість (W) 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 з такими параметрами без надрізу: $(63,5 \times 12,7 \times 12,7) \pm 0,5$ мм. Відстань між опорами $40 \pm 0,5$ мм.

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 Tour View».

Експериментальні результати. Відомо [1], що у процесі експлуатації епоксидних композитів чи захисних покриттів вагомим є не лише показники адгезійної міцності, а й фізико-механічні характеристики. У попередніх роботах [1, 5] встановлено, що оптимальний вміст бору кристалічного для формування епоксидних адгезивів становить $q = 30$ мас.ч. (тут і далі по тексту вміст БК вказано на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20 і 10 мас.ч. твердника ПЕПА). Оптимальний вміст добавки забезпечує формування епоксидних адгезивів із наступними характеристиками: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 41,0$ МПа, залишкові напруження – $\sigma_s = 0,89$ МПа. Водночас, оптимальний вміст бору кристалічного при формуванні епоксидних композитів із підвищеними когезійними характеристиками становить – $q = 30...40$ мас.ч. Оптимальний вміст добавки забезпечує формування епоксидних адгезивів із наступними характеристиками: руйнівні

напруження при згинанні – $\sigma_{z2} = 73,7$ МПа; модуль пружності при згинанні – $E = 4,7$ ГПа; теплостійкість (за Мартенсом) – $T = 350$ К.

До недоліків епоксидних композитів відносять крихкість матриці і відповідно низькі значення ударної в'язкості [11]. Водночас, в умовах експлуатації деталей транспорту при знакозмінних навантаженнях вагомим є показники ударної в'язкості епоксидних композитів. Тому, нами було досліджено вплив вмісту бору кристалічного на ударну в'язкість КМ. Вміст добавки при експериментальних дослідженнях вибирали враховуючи попередні результати дослідження, а саме – $q = 30 \dots 60$ мас.ч.

Відповідно до отриманих результатів дослідження (рис. 1), при додаванні БК за вмісту $q = 30$ мас.ч. показники ударної в'язкості КМ не змінюються відносно матриці ($W = 7,0$ кДж/м²). Це можна пояснити недостатньою кількістю добавки для формування зшитої полімерної структури здатної чинити опір навантаженню ударного характеру. Тоді, як введення часток БК за вмісту $q = 40$ мас.ч. забезпечує зростання ударної в'язкості до $W = 8,9$ кДж/м². Таким чином можна стверджувати, що збільшення вмісту добавки забезпечує формування жорстко зшитої структури композиту стійкої до деформації. Це пов'язано із обмеженням рухливості як сегментів, так і макроланцюгів зв'язувача, а також адгезією між частками і полімером. Така адгезія в поєднанні з обмеженням рухливості структурних елементів забезпечує ефективний перерозподіл енергії удару при навантаженнях ударного характеру по об'єму матеріалу. Таким чином утворюється дисипація енергії удару, де значну кількість енергії сприймає частка добавки, тим самим забезпечуючи стійкість до поширення тріщини, що є основною причиною руйнування матеріалу.

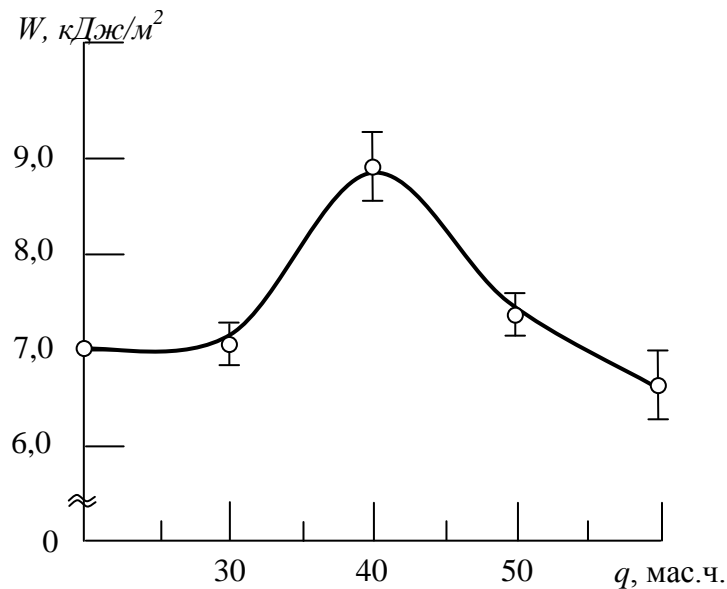


Рис. 1. Залежність ударної в'язкості (W) КМ від вмісту наповнювача БК

Подальше введення часток БК у епоксидну матрицю (понад 40 мас.ч.) не забезпечує зростання ударної в'язкості ($W = 6,8 \dots 7,2$ кДж/м²). Це може свідчити про утворення дефектної структури епоксидного композиту внаслідок зростання густини просторової сітки полімеру та нерівномірного розподілу часток в об'ємі матриці. Перенасичення епоксидного зв'язувача дисперсною добавкою також зменшує ефективну площу контакту компонентів, а отже, і, зменшує хімічну взаємодію в об'ємі полімерної матриці.

З метою підтвердження наведених вище результатів досліджували структуру зламу епоксидної матриці і композитів методом оптичної мікроскопії. Дослідженню підлягала поверхня руйнування матеріалів після випробовування ударної в'язкості. При дослідженні структури зламу матриці встановлено формування напруженого стану у структурі матеріалу, що характеризується наявністю пологих ліній сколювання, які формують рельєф поверхні (рис. 2, а). Складна топологія поверхні таких зразків опосередковано свідчить про суттєву крихкість матриці, внаслідок високих залишкових напружень, що узгоджується з результатами дослідження наведених у попередній роботі [5]. Значення залишкових напружень матриці становить $\sigma_3 = 1,4$ МПа, що вказує на достовірність висуненого припущення.

Введення часток БК за вмісту $q = 30$ мас.ч. забезпечує формування однорідного рельєфу без помітних дефектів структури (рис. 2, б), що вказує на кінетичну та термодинамічну рівновагу у полімерній системі. Помітних змін у структурі не виявлено при збільшенні вмісту БК у епоксидному зв'язувачі до $q = 40$ мас.ч. (рис. 2, в). Тоді, як аналіз структури зламу КМ (рис. 2, г) при збільшенні у 2 рази ($\times 800$) вказує на достовірність наведених припущень, а саме перерозподіл енергії удару у об'ємі полімеру, що показано у вигляді рівномірного поширення тріщин. При цьому тріщини не мають чітко вираженого продовження, що вказує на збільшення в'язкості полімеру. Тобто, із збільшенням в'язкості матеріалу швидкість поширення тріщини зменшується, а, отже, й збільшуються показники його ударної в'язкості, що характерно для КМ з високим ступенем зшивання.

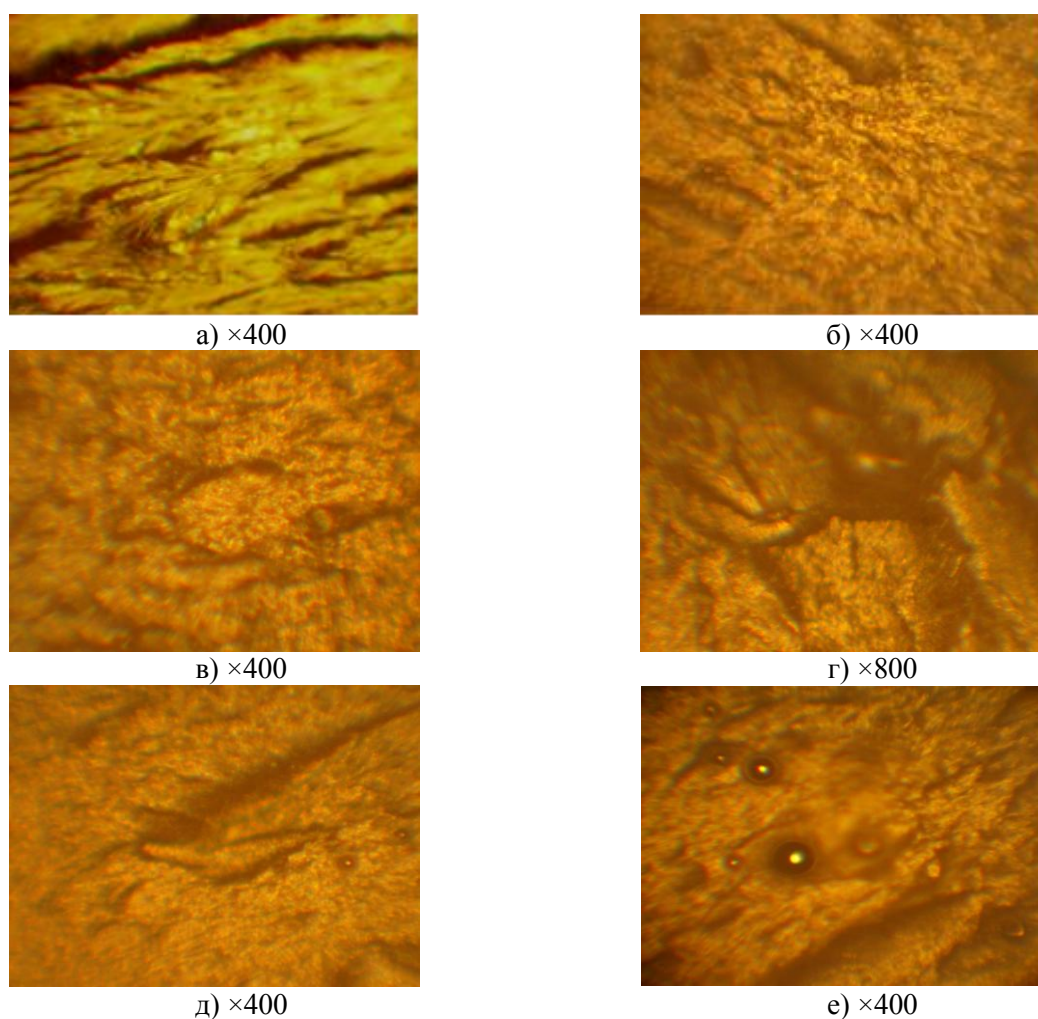


Рис. 2. Фрактограми зламу КМ, наповнених частками БК: а) матриця; б) 30 мас.ч.; в), г) 40 мас.ч.; д) 50 мас.ч.; е) 60 мас.ч.

Хаотичний напрямок поширення тріщини (рис. 2, д) для КМ із вмістом $q = 50$ мас.ч. БК свідчить про формування матеріалу із значним напруженим станом, що зумовлює зменшення стійкості чинити опір навантаженням ударного характеру. Відповідно, подальше введення часток БК за вмісту $q = 60$ мас.ч. призводить до формування ще більш дефектної структури (рис. 2, е). На світлинах зламу спостерігали більш крихкий характер руйнування із утворенням дефектів у вигляді повітряних включень. Таким чином дисперсні частки не можуть ефективно сприймати і перерозподіляти навантаження ударного характеру у об'ємі матриці. При цьому ударна в'язкість таких матеріалів суттєво знижується навіть при мінімальних навантаженнях.

Висновок. За результатами проведених досліджень когезійної міцності епоксикомпозитних матеріалів встановлено оптимальний вміст бору кристалічного дисперсністю 8...12 мкм у епоксидному зв'язувачі, що забезпечує збільшення стійкості до навантаження ударного характеру та водночас зменшення крихкості. Отже, для формування

епоксикомпозитних матеріалів із підвищеною ударною в'язкістю, необхідно додавати дисперсні частки бору кристалічного у кількості $q = 40$ мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД- 20 і 10 мас.ч. твердника ПЕПА. У цьому випадку формуються матеріали із значенням ударної в'язкості – $W = 8,9$ кДж/м². Враховуючи комплексні дослідження можна стверджувати, що для полімерних систем, де спостерігали перенасичення дисперсної добавки ($q = 50..60$ мас.ч.), перерозподіл енергії удару на межі поділу фаз «наповнювач-матриця» малоефективний. Тоді, як для КМ із оптимальним вмістом дисперсних часток, що становить $q = 40$ мас.ч., забезпечується перерозподіл енергії удару на межі поділу фаз «наповнювач-матриця» за рахунок обмеженням рухливості структурних елементів композиту і його міжфазовою взаємодією.

Результати, отримані методом оптичної мікроскопії, добре узгоджуються з дослідженнями ударної в'язкості матеріалів. Тобто, структура зламу композитних матеріалів, наповнених частками бору кристалічного за вмісту $q = 40$ мас.ч. характеризуються в'язким руйнуванням, що забезпечує зменшення швидкості поширення тріщини внаслідок рівномірного розподілу залишкових напружень за об'ємом матеріалу.

Література

1. Букетов А.В. Епоксидні нанокомпозити: монографія / А.В. Букетов, О.О. Сапронов, В.Л. Алексенко. – Херсон : ХДМА, 2015. – 184 с.
2. Liubov M. Structural Peculiarities of Ion-Conductive Organic-Inorganic Polymer Composites Based on Aliphatic Epoxy Resin and Salt of Lithium Perchlorate / M. Liubov, M. Iurzhenko, Y. Mamunya, I. Tkachenko, V. Demchenko, V. Synyuk, A. Shadrin and G. Boiteux. // Nanoscale Research Letters, 12(1), pages, 2011.
3. Leonova N.G. Thermophysical properties of epoxy-polysiloxane composites of cationic polymerization / N.G. Leonova, V.M. Mikhal'chuk, Y.P. Mamunya, V.V. Davydenko, M.V. Iurzhenko // Polymer Science Series D. – 2013. – Volume 6, [Issue 3](#), pp 210–217.
4. Lysenkov E.A. Electric field effect on the percolative behavior of systems based on polyethylene glycol and carbon nanotubes / E.A. Lysenkov, V.V. Klepko, V.M. Golovanets, V.L. Demchenko // Ukrainian Journal of Physics – 2014, Vol. 59, №9. – P. 906-914.
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. Вплив дрібнодисперсних мінеральних добавок на властивості полімерних композитів / А. В. Букетов, М. В. Браїло // Вопросы химии и химической технологии. – 2014. – № 1. – С. 39-43.
7. Браїло М.В. Дослідження ударної в'язкості епоксикомпозитних матеріалів / М.В. Браїло // Науковий вісник Херсонської державної морської академії. – 2014. – № 1. – С. 148-157.
8. Букетов А.В. Дослідження процесу структуроутворення композитних матеріалів із різним вмістом вуглецевих нанотрубок методом ІЧ-спектрального аналізу / А.В. Букетов, А.В. Сапронова, О.В. Лещенко, О.С. Голотенко, А.О. Василенко // Наукові нотатки. – Луцьк: ЛНТУ. – 2018. - Випуск 61. – С. 13-19.
9. Долгов М.А. Дослідження механічних властивостей функціонально градієнтних епоксидних покриттів під впливом водного середовища / Долгов М.А., Чихіра І.В., Букетов А.В., Стухляк Д.П. // Нафтова та газова промисловість. – 2011. – № 1 С. 42 – 46.
10. Brooker R.D. Themorphology and fracture properties of ther moplactic-toughened epoxypolymers / R.D. Brooker, A.J. Kinloch, A.C. Taylor // Journal of Adhesion. 2010. V.86. P. 726-741.
11. Buketov A.V. Use of dispersive additives to ensure high indicators of physico-mechanical properties of functional polymer coatings/ A.V. Buketov, O.O. Sapronov, O.V. Leshchenko, S.V. Voronenko // Journal of Hydrocarbon Power Engineering. – 2017. – Vol. – 4(2) . – P. 54-63.

Стаття надійшла до редакції 18.03.2019