

УДК 667.64:678.026

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

Херсонська державна морська академія

КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ВІДНОВЛЕННЯ ПОШКОДЖЕНЬ ТРАНСПОРТНИХ ЗАСОБІВ

При формуванні епоксидних композитів для відновлення пошкоджень транспортних засобів, використано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20, який затверджували твердником поліетиленполіаміном ПЕПА. У роботі досліджували термічний коефіцієнт лінійного розширення (α , K^{-1}), температуру склування (T_g , К) і усадку (ΔL , %) матриці та розроблених епоксидних композитів. На основі проведених досліджень теплофізичних властивостей епоксидних композитів, наповнених бором кристалічним, встановлено діапазон температури $\Delta T = 303...373$ К, при якому можливо використовувати матеріали без суттєвих змін їх теплофізичних властивостей. Значення ТКЛР таких матеріалів у діапазоні температур $\Delta T = 303...323$ К становить $\alpha = 1,58 \times 10^{-5} K^{-1}$, у діапазоні температур $\Delta T = 303...373$ К $\alpha = 1,67 \times 10^{-5} K^{-1}$, що пов'язано із ущільненням тривимірної просторової сітки полімеру та додатковим утворенням хімічних зв'язків навколо дисперсної складової.

Ключові слова: епоксидний композит, наповнювач, термічний коефіцієнт лінійного розширення, температура склування.

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

Херсонская государственная морская академия

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПОВРЕЖДЕНИЙ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ

При формировании эпоксидных композитов для восстановления поврежденных транспортных средств, использован эпоксидный диановый олигомер марки ЭД-20, который отверждали отвердителем полиэтиленполиамином ПЭПА. В работе исследовали термический коэффициент линейного расширения (α , K^{-1}), температуру стеклования (T_g , К) и усадку (ΔL , %) матрицы и разработанных эпоксидных композитов. На основе проведенных исследований теплофизических свойств эпоксидных композитов, наполненных бором кристаллическим, установлен диапазон температуры $\Delta T = 303...373$ К, при котором возможно использовать разработанные материалы без существенных изменений их теплофизических свойств. Значение ТКЛР таких материалов в диапазоне температур $\Delta T = 303...323$ К составляет $\alpha = 1,58 \times 10^{-5} K^{-1}$, в диапазоне температур $\Delta T = 303...373$ К $\alpha = 1,67 \times 10^{-5} K^{-1}$, что связано с уплотнением трехмерной пространственной сетки полимера и дополнительным образованием химических связей вокруг дисперсной составляющей.

Ключевые слова: эпоксидный композит, наполнитель, термический коэффициент линейного расширения, температура стеклования.

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

Kherson State Maritime Academy

COMPOSITE MATERIALS FOR RESTORING DAMAGES VEHICLES OF TRANSPORT

In the formation of epoxy composites for the repair of vehicle damage, an epoxy dyanoic oligomer of the mark ED-20 was used, which was approved by PEPE polyethylene polyamine. In this paper, the thermal expansion coefficient (α , K^{-1}), the glass transition temperature (T_g , К) and shrinkage (ΔL , %) of the matrix and the developed epoxy composites were investigated. Based on the researches of the thermophysical properties of epoxy composites filled with boron crystalline, a temperature range $\Delta T = 303...373$ К is established, at which it is possible to use the developed materials without significant changes in their thermophysical properties. The value of the TCLR of such materials in the temperature range $\Delta T = 303...323$ К is $\alpha = 1,58 \times 10^{-5} K^{-1}$, in the temperature range $\Delta T = 303...373$ К $\alpha = 1,67 \times 10^{-5} K^{-1}$, which is connected with the sealing of the three-dimensional spatial grid of the polymer and the additional formation of chemical bonds around the disperse component.

Keywords: epoxy composite, filler, thermal coefficient of linear expansion, glass transition temperature.

Постановка проблеми. При ремонті деталей транспортних засобів виникає потреба використання не металевих композитних матеріалів (КМ), а також різновидів клейових сумішей, що дозволяє відновлювати пошкоджені деталі, тим самим повертаючи працездатний стан агрегатів і механізмів в цілому. При цьому деталі та поверхні технологічного устаткування, у тому числі і транспортних засобів, можуть працювати в умовах впливу теплового поля, діапазон температур якого коливається у межах 293...373 К, а інколи і вище. Тому, використання композитних матеріалів або клейових сумішей передбачає проведення випробувань з метою отримання інформації не лише про їх адгезійні і механічні властивості, але й теплофізичні. При цьому зазначимо, що за рахунок поліпшених адгезійних і фізико-механічних властивостей при відновленні деталей транспортних засобів доцільно використовувати матеріали на основі зв'язувача у вигляді епоксидного олігомеру ЕД-20[1-4].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Залежно від умов експлуатації та призначення

полімерних матеріалів чи клейових сумішей, використовують хімічні та фізичні способи поліпшення їх властивостей. До хімічних способів відносять модифікування полімерів хімічно активними сполуками, які змінюють структуру полімеру і підвищують стійкість до зовнішніх факторів, у тому числі температурних. Розширення функціональності полімерів досягають також фізичною модифікацією. Значний науковий і практичний досвід з даного напрямку поліпшення властивостей КМ висвітлено у працях авторів [1-10]. Введення наповнювачів в епоксидну матрицю надає системі принципово нових властивостей, що сприяє появі низки факторів, які суттєво впливають на закономірності формування та структуроутворення полімеру. Вплив наповнювачів на формування полімерних матеріалів носить неоднозначний, часто суперечливий характер і багато в чому визначається особливостями взаємодії компонентів. Тому, дослідження впливу вмісту дисперсних добавок різної фізико-хімічної природи на властивості КМ є актуальним і перспективним напрямком полімерного матеріалознавства.

Мета роботи – дослідити вплив вмісту дисперсного наповнювача на термічний коефіцієнт лінійного розширення 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 міцністю адгезійних з'єднань до металевої основи, можливістю затвердження 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 [1-5], що ПЕПА є низькомолекулярною речовиною, яка складається з таких взаємозв'язаних компонентів: $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$. Зшивали КМ, вводючи 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 термічний коефіцієнт лінійного розширення, температуру склування, усадку розроблених матеріалів.

Термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) зразків 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: $65 \times 12 \times 12$ мм, непаралельність шліфованих торців складала не більше 0,02 мм. Перед дослідженням вимірювали довжину зразків з точністю $\pm 0,01$ мм. Швидкість підняття температури становила $v = 2$ К/хв.

Відхилення значень при дослідженнях показників теплофізичних властивостей КМ становило 4...6 % від номінального.

Експериментальні результати. У попередніх роботах [1, 8] встановлено, що оптимальний вміст бору кристалічного для формування полімерних матеріалів із поліпшеними теплофізичними властивостями становить $q = 40$ мас.ч. (тут і далі за текстом вміст БК вказано на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20 і 10 мас.ч. твердника ПЕПА). Оптимальний вміст добавки забезпечує зростання

теплостійкості (за Мартенсом) з $T = 341$ К (для епоксидної матриці) до $T = 350$ К для КМ. Водночас для отримання систематичної інформації про стійкість матеріалів до лінійного розширення за умови зростання температури, проводили дослідження термічного коефіцієнту лінійного розширення (ТКЛР) матриці і розроблених полімерних матеріалів. На основі дилатометричних кривих (рис. 1, табл. 1) залежності деформації від температури розраховували ТКЛР полімерів у різних діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 473$ К.

Показано (табл. 1), що найменшим значенням ТКЛР ($\alpha = 1,58 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) у області лінійного розширення $\Delta T = 303 \dots 323$ К характеризується КМ із вмістом часток БК – $q = 40$ мас.ч. Зменшення ТКЛР у 2 рази, порівняно з епоксидною матрицею, можна пояснити максимальним механічним ущільненням тривимірної просторової сітки полімеру, що забезпечує зменшення як сегментальної рухливості, так і основного ланцюга макромолекул. Це у свою чергу забезпечує хімічну взаємодію системи «полімер-наповнювач», де частки БК є штучними зародками структуроутворення, що зумовлює впорядкування ланцюгів полімеру навколо поверхні наповнювача. Таким чином введення добавки за оптимального вмісту ($q = 40$ мас.ч.) забезпечує стійкість композитного матеріалу до лінійного і об'ємного розширення. Особливої уваги заслуговує отримані значення ТКЛР в області лінійного розширення $\Delta T = 303 \dots 373$ К для КМ із вмістом БК $q = 40$ мас.ч. Такий матеріал не лише характеризується найменшим значенням ТКЛР – $\alpha = 1,67 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (у даній температурній області), а й незначними його змінами порівняно з попереднім температурним діапазоном вимірювання ТКЛР ($\Delta\alpha = 0,09 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). Це у свою чергу дозволяє стверджувати, про можливість відновлення розробленими КМ пошкоджень (у вигляді тріщин, пробоїн, сколів) корпусних деталей, резервуарів з рідинами та ін., що працюють у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 373$ К.

Аналіз працездатності розроблених КМ у температурній області $\Delta T = 303 \dots 423$ К дозволяє констатувати наступне. Підвищення температури приводить до збільшення теплової енергії, а це в свою чергу призводить до збільшення молекулярної рухливості. Слабка міжмолекулярна взаємодія у температурній області, що пов'язана із деформуванням основного ланцюга, призводить до зростання значення ТКЛР. Отже, незважаючи на найменші значення ТКЛР для КМ із вмістом БК $q = 40$ мас.ч., його використання є обмеженим у температурній області $\Delta T = 303 \dots 423$ К, позаяк лінійне розширення матеріалу зростає у 2,5 рази (порівняно з попередніми температурними діапазонами).

Суттєво змінюється ТКЛР розроблених матеріалів у температурній області $\Delta T = 303 \dots 473$ К. Показано (табл. 1), що ТКЛР розроблених матеріалів у температурній області $\Delta T = 303 \dots 473$ К збільшується у 4,0...4,5 разів, а це може бути причиною відшарування склесених деталей, чи нанесених КМ у вигляді покриттів. При цьому найменшим значенням ТКЛР ($\alpha = 9,36 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) також характеризується КМ із вмістом часток БК – $q = 40$ мас.ч.

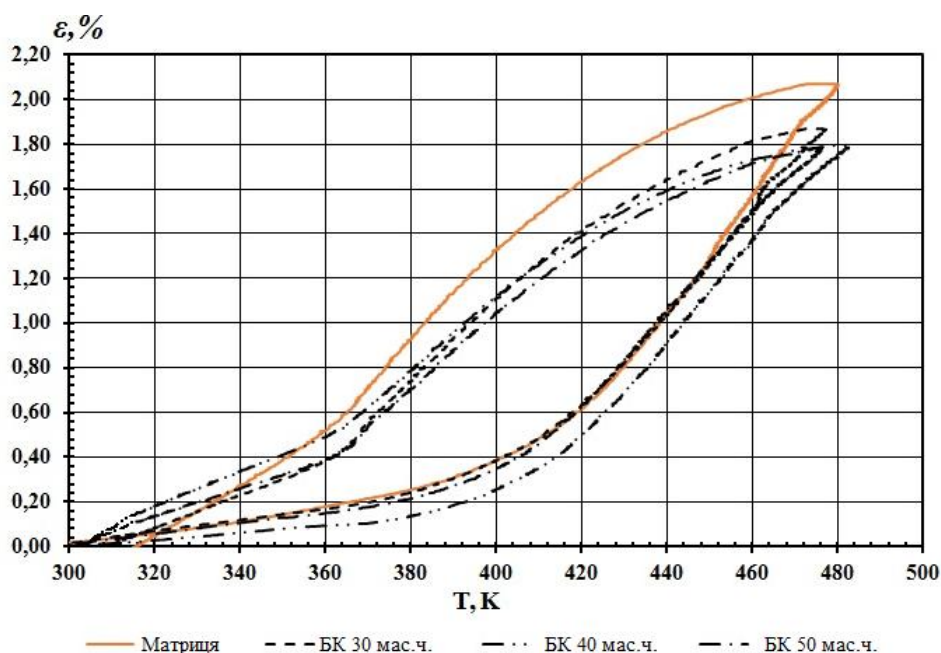


Рис. 1. Дилатометричні криві епоксидної матриці та КМ з частками БК

Теплофізичні властивості КМ із частками бору кристалічного

№	Вміст наповнювача (БК), q , мас.ч.	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}, K^{-1}$				Температура склування, T_c, K	Усадка, $\Delta L, \%$
		Температурні діапазони випробування, $\Delta T, K$					
		303...323	303...373	303...423	303...473		
1	матриця	3,32	3,36	5,94	$1,13 \times 10^{-4}$	323,7	0,019
2	30	2,40	2,71	5,15	$1,04 \times 10^{-4}$	311,6	0,018
3	40	1,58	1,67	4,78	$9,39 \times 10^{-5}$	303,3	0,016
4	50	2,01	2,12	5,19	$1,36 \times 10^{-4}$	306,9	0,023

Додатково аналізували температуру склування (T_c) розроблених КМ (табл. 1), що характеризує перебіг релаксаційних процесів. Встановлено, що введення дисперсних часток БК забезпечує зниження температури склування. Вважали, що це пов'язано із збільшення густини просторової сітки полімеру за наявності дисперсних часток та як наслідок більш швидкого переходу із високоеластичного у склоподібний стан.

Додаткове дослідження усадки композитів дозволяє стверджувати, що усадка КМ не перевищувала 1% (табл. 1). Це свідчить про седиментаційну стійкість композицій та їх довговічність у процесі експлуатації.

Отже, експериментально доведено, що найменші значеннями коефіцієнту лінійного розширення у області досліджуваних температур спостерігали при введенні часток БК за вмісту $q = 40$ мас.ч. Тобто, розроблені матеріали за рахунок максимально ущільненої просторової сітки характеризуються здатністю чинити опір об'ємному та лінійному деформуванню під впливом температури.

Висновок. За результатами проведених досліджень теплофізичних властивостей епоксикомпозитних матеріалів встановлено оптимальний вміст бору кристалічного дисперсністю 8...12 мкм у епоксидному зв'язувачі, що забезпечує стійкість до лінійного і об'ємного розширення. Отже, для формування епоксикомпозитних матеріалів із мінімальними значеннями термічного коефіцієнту лінійного розширення, необхідно вводити $q = 40$ мас.ч. дисперсних часток бору кристалічного на 100 мас.ч. олігомеру ЕД- 20 і 10 мас.ч. твердника ПЕПА. У цьому випадку розроблені матеріали можливо використовувати для відновлення дефектних ділянок транспортних засобів, що працюють у температурній області $\Delta T = 303...373$ К, позаяк значення термічного коефіцієнту лінійного розширення ϵ у 2 рази меншими відносно епоксидної матриці. Значення ТКЛР таких матеріалів у діапазоні температур $\Delta T = 303...323$ К становить – $\alpha = 1,58 \times 10^{-5} K^{-1}$, а у діапазоні температур $\Delta T = 303...373$ К – $\alpha = 1,67 \times 10^{-5} K^{-1}$.

Література

1. Букетов А.В. Епоксидні нанокompозити: монографія / А.В. Букетов, О.О. Сапронов, В.Л. Алексенко. – Херсон : ХДМА, 2015. – 184 с.
2. Букетов А.В. 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.
3. 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.
4. Стухляк П.Д. Дослідження надійності покриттів з епоксикомпозитних матеріалів модифікованих змінним магнітним полем низької частоти / П.Д. Стухляк, В.В. Карташов // Вісник Харківського національного технічного університету сільського господарства імені Петра Василенка. – 2011. – Випуск 114. – С. 131-136.
5. Стухляк П.Д. Дослідження надійності захисних покриттів з епоксикомпозитів модифікованих змінним магнітним полем в умовах впливу підвищених температур / П.Д. Стухляк, В.В. Карташов // Вісник Харківського національного технічного університету сільського господарства імені Петра Василенка. – 2012. – Випуск 128. – С. 110-114.
6. 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. – P. 210-217.

7. 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.

8. 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.

9. Стухляк П.Д. Вплив об'єму зовнішніх поверхневих шарів на залишкові напруження в епоксикомпозитах / П.Д.Стухляк, І.Г.Добротвор, А.В.Букетов, І.Т.Сорівка // Наукові нотатки. - 2011. - Луцьк: ЛНТУ. -Випуск 31.-С.375-379.

10. Старцев В.О. Влияние климатического воздействия на фрактографию разрушения эпоксидных полимеров / В.О. Старцев, М.П. Лебедев, А.С. Фролов // Пластические массы. – 2018. - № 11-12. – С. 36-41.

Стаття надійшла до редакції 24.04.2019