

СТРУКТУРА ЗЛАМУ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ДЛЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ РІЗНОГО ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Сапронов О. О., к.т.н., доцент кафедри транспортних технологій Херсонської державної морської академії, e-mail: o.o.sapronov@gmail.com

У роботі розглянуто вплив вмісту вуглецевих наночастинок на особливості структуроутворення епоксидних композитів для забезпечення необхідного комплексу їх властивостей. 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. Методом оптичної мікроскопії встановлено, що рівномірність розподілення часток вуглецевих нанотрубок впливає на морфологію нанокмполімерів, а отже і властивості сформованих матеріалів. Встановлено однорідність структури полімеру, яку спостерігали при введенні вуглецевих нанотрубок за вмісту $q = 0,010 \dots 0,025$ мас.ч., що пов'язано із зростанням густини фізичних вузлів сітки зачеплення за присутності хімічних зв'язків. Це в комплексі забезпечує зростання механічної міцності полімерів.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, поверхня руйнування, поширення тріщин, морфологія.

Постановка проблеми. Попит на полімерні матеріали щороку стрімко зростає як на території України, так і за її межами. На сьогодні, опубліковано низка наукових праць [1–8], у яких зазначено, що полімерні матеріали конкурують із високодифіцитними металами і сплавами за експлуатаційними характеристиками. Зважаючи на особливості експлуатації полімеру використовують як термопласти так і реактопласти. Безумовно, фізико-механічні і теплофізичні властивості наповнених термопластів на декілька порядків перевищують реактопласти [6–8]. Водночас, зважаючи на нагальну потребу захисту технологічного устаткування і металоконструкцій від корозійного впливу у різних галузях промисловості, випереджають у даному аспекті реактопласти. Так, як покриття на їх основі характеризуються високою адгезійною міцністю (що досягає 76 МПа) і корозійною тривкістю, достатньою пружністю і зносостійкістю [3–6]. Водночас спрощена, технологія нанесення покриття (пультверизаційний метод) на основі реактопласту, дозволяє покривати багатовимірні поверхні складного профілю. У той час коли використання термопластів для захисного покриття обмежуються умовами формування (лиття, таблетування).

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Сітчаста структура епоксидного олігомеру ЕД-20 і використання низькомолекулярного твердника ПЕПА у поєднанні зумовлює утворення широкого спектру властивостей композитних матеріалів за рахунок фізико-хімічної взаємодії компонентів з різними наповнювачами. Суттєвого поліпшення властивостей композитних матеріалів і покриттів на їх основі досягають шляхом зміцнення полімерної матриці нанорозмірними частками різної фізико-хімічної природи. Введення нанопоповнювачів в олігомерну композицію надає системі принципово нових властивостей, що сприяє появі низки факторів, які суттєво впливають на закономірності формування та структуру епоксидних композитів. Для забезпечення механічної міцності передбачено використання вуглецевих нанотрубок (ВНТ). Так як ВНТ незважаючи на високу механічну міцність, стійкі до критичних деформацій згинання, розтягування, стискання, наповнені реактопласти здатні змінювати структуру полімеру. Присутність активних груп на поверхні наночастинок їх поверхневої енергії, обумовленої питомою площею поверхні підвищує ступінь зшивання реакційно-здатних олігомерів. Враховуючи вищенаведене, а також умови експлуатації полімерів актуальним є дослідження впливу вуглецевих нанодобавок на особливості їх структуроутворення.

Мета роботи – дослідження особливостей структуроутворення наповнених епоксидних систем для раціонального вибору інгредієнтів при формуванні захисних покриттів.

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 затверджування при низьких температурах, малою усадкою, відсутністю виділення летких речовин при формуванні у виробі, технологічністю при нанесенні на деталі зі складним профілем поверхні, розвиненою сировинною базою.

Для зшивання епоксидних композицій використовували твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78), який дозволяє зшивати матеріали при кімнатних температурах. Відомо, що ПЕПА є низькомолекулярною речовиною, яка складається з таких структурних мономерних ланок: $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$. Різні стадії зшивання моделювали і досліджували при введенні твердника у композицію за стехіометричного співвідношення компонентів (10 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20).

Як наповнювач використовували вуглецеві нанотрубки (ВНТ). Методом електронної мікроскопії визначили розмір наночастинок ВНТ, який склав $d = 5$ нм.

Наповнений ВНТ 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.

Дослідження структури КМ проводили на металографічному мікроскопі. Для обробки цифрових зображень використовували програмне забезпечення «Levenhuk TourView».

Експериментальні результати дослідження. На основі попередніх результатів дослідження встановлено [9, 10], що для формування композитних матеріалів із підвищеними показниками адгезійних, фізико-механічних і теплофізичних властивостей доцільно вводити вуглецеві нанотрубки за вмісту – $q = 0,010 \dots 0,075$ мас.ч. За такого наповнення адгезійна міцність композитів при відриві становить – $\sigma_a = 56,9$ МПа, при зсуві – $\tau = 11,3$ МПа, залишкові напруження – $\sigma_z = 0,9$ МПа., модуль пружності при згинанні – $E = 3,3$ ГПа, руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{z2} = 89,6$ МПа, теплостійкість за Мартенсом – $T = 344$ К, відносна втрата маси – $\varepsilon_m = 58,6$ %, максимальне значення температури піка екзофекту – $T_{max} = 534$ К.

При цьому для раціонального вибору інгредієнтів при формуванні покриттів функціонального призначення доцільно провести дослідження структури сформованих нанокompозитів. Це дозволить розширити уявлення про особливості впливу нанодисперсної складової при формуванні нових матеріалів для захисних покриттів. Для досягнення поставленої мети використовували металографічний мікроскоп, при цьому зображення аналізували за допомогою програмного забезпечення «Levenhuk TourView».

Аналіз фрактограм зламу епоксидної матриці (рис. 1, 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.

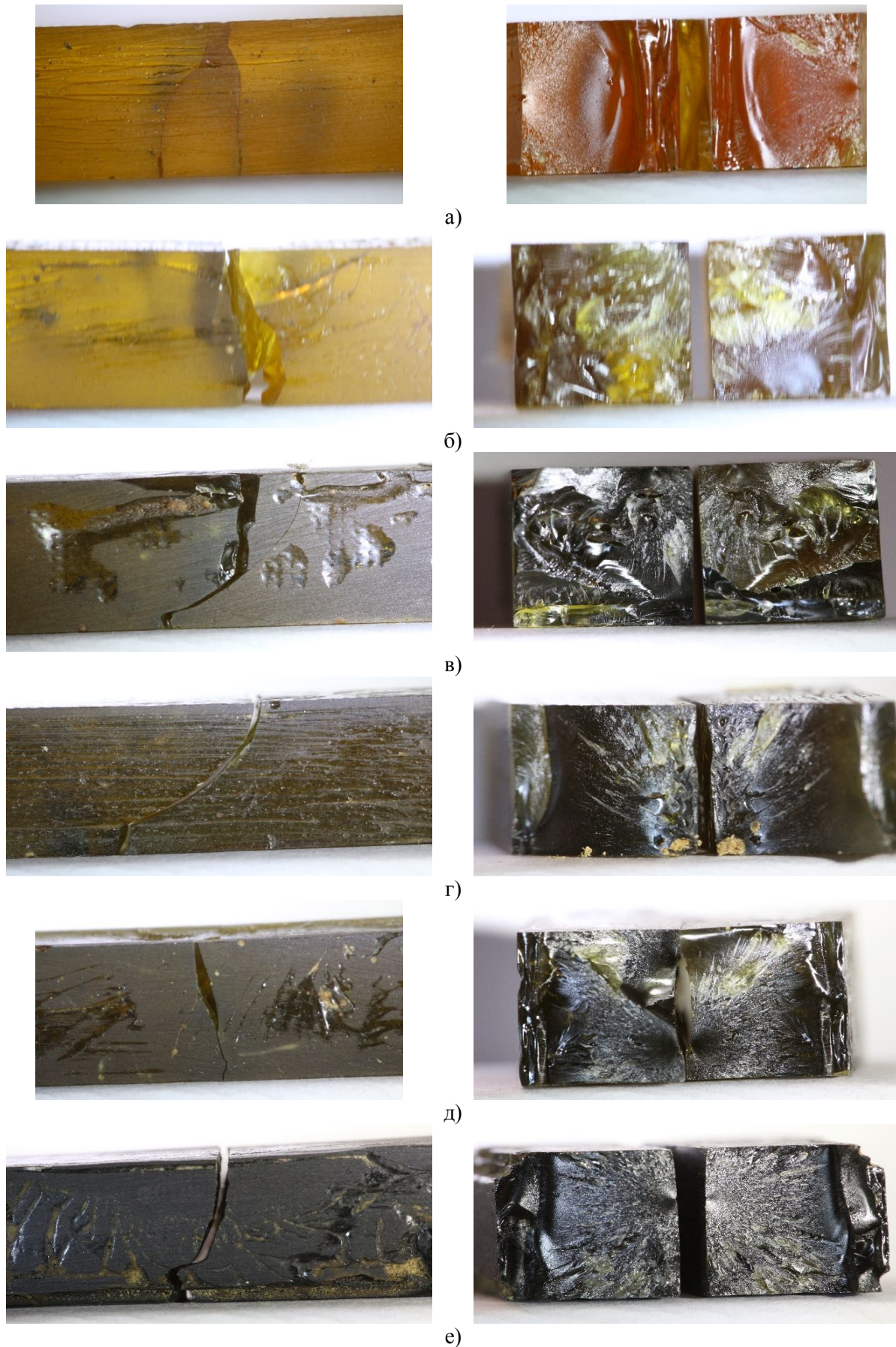


Рисунок 1 – Вид макроруйнування епоксидних композитів, наповнених частками нанотрубок, q , мас.ч.: а) епоксидна матриця; б) 0,010; в) 0,025; г) 0,050; д) 0,075; е) 0,100

Додатково, поверхня зламу матеріалу із частками ВНТ ($q = 0,010$ мас.ч.) характеризується наявністю перехідного (в'язкого і крихкого) хаотичного руйнування задіяного по всьому периметру композиту (рис. 1, б), що опосередковано свідчить про формування композитного матеріалу із значною пружністю.

При введенні ВНТ за вмісту $q = 0,025$ мас.ч. (рис. 1, в) спостерігали чітко виражений рельєф руйнування без крихких осередків, що свідчить про помірну в'язкість епоксидної системи «полімер-наночастка». Водночас, при введенні ВНТ за вмісту $q = 0,050$ мас.ч. спостерігали присутність незначних включень (рис. 3, г), які можуть утворюватись через присутність незначної кількості агломератів у процесі формування композитів.

Подальше збільшення вмісту ВНТ до $q = 0,075...0,100$ мас.ч. призводить до утворення широких ліній сколу, за рахунок формування дефектної структури (рис. 1, д, е) у об'ємі полімеру. Тобто такі матеріали характеризуються кінетичною невірноваженим станом гетерогенної полімерної системи.

Висновки. У роботі досліджено вплив вмісту нанодисперсної складової на процес структуроутворення композитних матеріалів, що полягає у перехідному характеру руйнування. Забезпечення в'язкого характеру руйнування, шляхом регульованого введення вуглецевих нанотрубок дозволяє підвищувати механічну міцність розроблених матеріалів у процесі експлуатації. Це пов'язано із збільшенням густини фізичних вузлів сітки зачеплення, а також утворенні хімічних зв'язків, що в комплексі сприяє утворенню однорідної структури полімеру.

СПИСОК ВИКОРИСТНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Лисенков Е.А., Гомза Ю.П., Клепко В.В., Куницький Ю.А. Структура багатошарових карбонанотрубок та нанокомпозитів на їх основі. Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, №2. – С. 361–366.
2. Бородулин А. С. Наномодификаторы для полимерных композиционных материалов. // Все материалы. Энциклопедический справ очник. – 2012. – Т. 6. – С. 51-57.
3. Стухляк П. Д. Структурные уровни разрушения эпоксидных композитных материалов при ударном нагружении / П.Д. Стухляк, А.В. Букетов, С.В. Панин, П.О. Марущак и др. // Физическая мезомеханика. – 2014. – Т.17. – №2. – С.65–83.
4. Букетов А.В. Епоксидні нанокомпозити : монографія / А.В. Букетов, О.О. Сапронов, В.Л. Алексенко. – Херсон : ХДМА, 2015. – 184 с.
5. Atovmyan E.G., Badamshina E.R., Estrin Ya.I. et al. Polyfunctional Cross-Linking Agents on the Fullerene C60 Base for Polyurethane Nanocomposites // European Polymer Congress 2005. Moscow. 2005. Abstracts. P.56.
6. Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gun'ko Y.K. Small but strong. A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites // Carbon. – 2006. – V. 44, N 9. – P. 1624–1652.
7. Sahoo N. G, Rana S, Cho J. W, Li L, Chan S. H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. // Prog Polym Sci – 2010. – V. 35, N.7. – P. 837-867.
8. Гунько Г.С., Большух Ю.Н., Приходько Г.П. и др. Структурообразование в дисперсных системах на основе полистирола и многослойных углеродных нанотрубок // Укр. хим. журнал.–2012. –Т. 78, № 3. – С.34–39.
9. Сапронов О.О. Дослідження адгезійних і фізико-механічних властивостей епоксикомпозитів, наповнених нанотрубками / О.О. Сапронов, О.С. Рожков, О.В. Лещенко, О.С. Голотенко // Науковий вісник ХДМА, 2014. – №2(11). – С. 197–202.
10. Buketov A. Investigation of thermophysical properties of epoxy Nanocomposites // A.Buketov, P.Maruschak, O.Sapronov, M.Brailo, O.Leshchenko, L.Bencheikh, A.Menou. Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2016. – Vol. – 628. – P. 167–179.

REFERENCES

1. Lysenkov E.A., Homza Yu.P., Klepko V.V., Kunytskyi Yu.A. Struktura bahatosharovykh karbonanotrubok ta nanokompozytiv na yikh osnovi. Fizyka i khimiia tverdogo tila. – 2010. – Т. 11, #2. – S. 361-366.
2. Borodulyn A. S. Nanomodyfikatory dlia polimernykh kompozytsionnykh materiyalov. // Vse materiyaly. Entsyklopedycheskyi sprav ochnyk. – 2012. – Т. 6. – S. 51-57.
3. Stukhliak P.D. Strukturnye urovny razrusheniya epoksydnykh kompozytnykh materiyalov pry udarnom nahruzhenyy / P.D. Stukhliak, A.V. Buketov, S.V. Panyu, P.O. Marushchak y dr. // Fyzycheskaia mezomekhanika. – 2014. – Т.17. – #2. – S.65 – 83.
4. Buketov A.V. Epoksydni nanokompozyty: monohrafiia / A.V. Buketov, O.O. Sapronov, V.L. Aleksenko. – Kherson : KhDMA, 2015. – 184 s.
5. Atovmyan E.G., Badamshina E.R., Estrin Ya.I. et al. Polyfunctional Cross-Linking Agents on the Fullerene C60 Base for Polyurethane Nanocomposites // European Polymer Congress 2005. Moscow. 2005. Abstracts. P.56.
6. Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gun'ko Y.K. Small but strong. A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites// Carbon. - 2006. – V. 44, N 9. – P. 1624-1652.
7. Sahoo N. G, Rana S, Cho J. W, Li L, Chan S. H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. // Prog Polym Sci – 2010. – V. 35, N.7. – P. 837-867.
8. Hunko H.S., Bolbukh Yu.N., Prykhodko H.P. y dr. Strukuroobrazovanye v dyspersnykh systemakh na osnove polystyroly y mnohosloinnykh uhlerodnykh nanotrubok // Ukr. khym. zhurnal.–2012. –Т.78, #3. – S.34-39.
9. Sapronov O.O. Doslidzhennia adheziinykh i fizyko-mekhanichnykh vlastyvostei epoksykompozytiv, napovnenykh nanotrubkamy / O.O. Sapronov, O.S. Rozhkov, O.V. Leshchenko, O.S. Holotenko // Naukovyi visnyk KhDMA, 2014. – #2(11). – S. 197-202.
10. Buketov A. Investigation of thermophysical properties of epoxy Nanocomposites // A.Buketov, P.Maruschak, O.Sapronov, M.Brailo, O.Leshchenko, L.Bencheikh, A.Menou. Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2016. – Vol. – 628. – P. 167-179.

Сапронов А. А. СТРУКТУРА ИЗЛОМА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ РАЗНОГО ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

В работе рассмотрено влияние содержания углеродных наночастиц на особенности структурообразования эпоксидных композитов для обеспечения необходимого комплекса их свойств. В качестве основного компонента для связующего при формировании эпоксидных композитов выбрано эпоксидный диановый олигомер марки ЭД-20, который характеризуется улучшенной адгезионной прочностью, незначительной усадкой и технологичностью при нанесении на длинномерные поверхности сложного профиля. Для сшивания эпоксидных композиций использовано отвердитель полиэтиленполиамин ПЕПА, что позволяет отверждать материалы при комнатных температурах. Методом оптической микроскопии установлено, что равномерность распределения частиц углеродных нанотрубок влияет на морфологию нанокompозитов, а следовательно и свойства сформированных материалов. Установлено однородность структуры полимера, которую наблюдали при введении углеродных нанотрубок при содержании $q = 0,010...0,025$ масс.ч., что связано с ростом плотности физических узлов сетки зацепления в присутствии химических связей. Это в комплексе обеспечивает повышение механической прочности полимеров.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, поверхность разрушения, распространение трещин, морфология.

Sapronov A. A. POLYMER COMPOSITE WIND STRUCTURE FOR PROTECTING COATINGS OF DIFFERENT FUNCTIONAL APPLICATIONS

The influence of carbon nanoparticles on the peculiarities of the structure formation of epoxy composites is considered in order to provide the necessary complex of their properties. As the main component for the binder in the formation of epoxy composites, an epoxy dyanoic oligomer ED-20 has been selected, which is characterized by improved adhesion strength, slight shrinkage and machinability when applied on the longitudinal surfaces of the complex profile. For crosslinking of epoxy compositions, polyethylenepolyamine PEPA has been used, which allows to assert materials at room temperatures. The method of optical microscopy using found that the uniform distribution of particles of carbon nanotubes affects the morphology of nanocomposites, and hence the properties of the formed materials. The homogeneity of the structure of the polymer was observed, which was observed when carbon nanotubes were introduced at a content of $q = 0,010...0,025$ mass.ch, which is due to the increase of the density of the physical nodes of the lattice mesh in the presence of chemical bonds. This in a complex ensures the growth of mechanical strength of polymers.

Keywords: carbon nanotubes, surface of fracture, distribution of cracks, morphology.

© Сапронов О.О.

Статтю прийнято
до редакції 12.12.17