

УДК 667.64:678.026

Сапронов О.О., Букетов А.В., Нігалатій В.Д., Лещенко О.В.,
Яцюк В.М.

Херсонська державна морська академія

**ЕПОКСИДНІ КОМПОЗИТИ, НАПОВНЕНІ ДИСПЕРСНИМИ
ЧАСТКАМИ КАРБОНАТУ ЛІТІЮ І КАРБОНАТУ НІКЕЛЮ,
ДЛЯ РЕМОНТУ ТРАНСПОРТНОЇ ТЕХНІКИ**

Анотація. У роботі для формування композитних матеріалів використано епоксидний діановий олігомер ЕД-20, твердник поліетиленполіамін ПЕПА і наповнювачі з дисперсністю 8...10 мкм. Для дослідження наявності активних центрів на поверхні часток карбонату літію і карбонату нікелю використано ІЧ-спектральний аналіз, що дозволяє передбачити перебіг процесів фізико-хімічної взаємодії при структуроутворенні матеріалів. Досліджено залежність фізико-механічних властивостей епоксидних композитів від вмісту дисперсних карбонатів. Встановлено критичний вміст у епоксидному зв'язувачі карбонату літію ($q = 0,5$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру) для формування композитних матеріалів чи захисних покриттів з поліпшеними когезійними властивостями. Такі матеріали характеризуються підвищеною когезійною міцністю і здатністю чинити опір статичним, динамічним та ударним навантаженням. Розроблені композити відзначаються наступними показниками фізико-механічних властивостей: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{32} = 51,5$ МПа, модуль пружності при згинанні – $E = 4,4$ ГПа, ударна в'язкість – $W = 15,4$ кДж/м².

Ключові слова: епоксидний композит, модуль пружності, ударна в'язкість, ІЧ-спектральний аналіз.

Аннотация. В работе для формирования композитных материалов использован эпоксидный диановый олигомер ЭД-20, отвердитель полиэтиленполиамин ПЕПА и наполнители с дисперсностью 8...10 мкм. Для исследования наличия активных центров на поверхности частиц карбоната лития и карбоната никеля использован ИК-спектральный анализ, позволяющий предсказать интенсивность процессов физико-химического взаимодействия при структурообразовании материалов. Исследована зависимость физико-механических свойств эпоксидных композитов от содержания дисперсных карбонатов. Установлено критическое содержание в эпоксидном связующем карбоната лития ($q = 0,5$ мас.ч. на 100 мас.ч. эпоксидного олигомера) для формирования композитных материалов или защитных покрытий с улучшенными когезионными свойствами. Такие материалы характеризуются повышенной когезионной

прочностью и способностью сопротивляться статическим, динамическим и ударным нагрузкам. Разработанные композиты отличаются следующими показателями физико-механических свойств: разрушающие напряжения при изгибе – $\sigma_{изг} = 51,5$ МПа, модуль упругости при изгибе – $E = 4,4$ ГПа, ударная вязкость – $W = 15,4$ кДж/м².

Ключевые слова: эпоксидный композит, модуль упругости, ударная вязкость, ИК-спектральный анализ.

Annotation. The work for the formation of composite materials used biphenyl epoxy oligomer ED-20, polyethylene polyamine hardener and fillers with a dispersion of 8...10 mm. To investigate the presence of active sites on the surface of the particles of lithium carbonate and nickel carbonate used IR spectral analysis to predict the intensity of the processes of physical and chemical interaction with the structure formation materials. The dependence of the physical and mechanical properties of epoxy composites on the content of dispersed carbonates. Established critical epoxy binder content of lithium carbonate ($q = 0,5$ parts by weight per 100 parts by weight of epoxy oligomer) to form the composite materials or coatings with improved cohesive properties. Such materials are characterized by high cohesive strength and ability to resist static, dynamic and impact loads. The developed composites characterized by the following physical and mechanical performance properties: bending stresses damaging – $\sigma = 51,5$ MPa, flexural modulus – $E = 4,4$ GPa, toughness – $W = 15,4$ kJ/m².

Keywords: epoxy composite, modulus, toughness and IR spectral analysis.

Постановка проблеми. За рахунок підвищених експлуатаційних характеристик полімерні композитні матеріали (КМ) широко застосовують в багатьох галузях промисловості, у тому числі й у вигляді захисних покриттів або як композиції для формування виробів. Актуальним є використання таких композитів для ремонту деталей енергетичних установок транспортної техніки. Водночас КМ використовують для заміни дорогих і цінних матеріалів, що передбачає підвищення економічності з одночасним підвищенням експлуатаційних характеристик устаткування. На сьогодні перспективним, з наукової і практичної точки зору, є використання КМ на основі епоксидної діанової смоли ЕД-20, яка відзначається поширеною сировинною базою на території України. Водночас відомо [1-6], що при введенні у епоксидний олігомер різних за дисперсністю та природою наповнювачів або модифікаторів можна змінювати властивості композитів. Тому, на сьогодні існує значний науковий

інтерес стосовно розроблення матеріалів з підвищеними показниками експлуатаційних характеристик.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Значний науковий і практичний досвід у напрямку дослідження фізико-механічних властивостей КМ висвітлено у працях авторів: Ю.С. Ліпатова, П.Д. Стухляка, Е.С. Ананьєвої, І.Г.Тхіра, Є.Р.Блайта, Г.М.Бартенєва, Ю.В. Зеленєва. Аналіз праць зазначених авторів дозволяє стверджувати, що важливим при формуванні КМ є вибір інгредієнтів (зв'язувач; твердник; органічний чи неорганічний наповнювач наперед заданої дисперсності), які відзначаються активністю до міжфазової взаємодії при зшиванні матеріалів; температурно-часовий режим формування; умови нормалізації, при якій відбувається релаксація залишкових напружень [1, 2, 6]. Забезпечення вищезазначених умов дозволяє отримувати композити з високими показниками механічної міцності, яка суттєво не зменшується впродовж тривалого часу експлуатації засобів транспорту, що є досить актуальним на сьогодні для промисловості України.

Мета роботи – дослідити вплив вмісту дисперсних наповнювачів карбонату літію і карбонату нікелю на фізико-механічні властивості епоксикомпозитних матеріалів.

Матеріали та методика дослідження. Як основний компонент для зв'язувача при формуванні епоксидних КМ вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується поліпшеною адгезійною та когезійною міцністю, незначною усадкою і технологічністю при нанесенні на поверхні складного профілю.

Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. Відомо [4, 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 наповнювачі для експериментальних досліджень використано карбонат літію (Li_2CO_3), який використовують для виробництва скла, пластмас, електроізоляційного фарфору, ситалів, а також у чорній металургії (десульфурація сталі) і карбонат нікелю ($NiCO_3$), який переважно використовують у лакофарбовій промисловості (для фарбування керамічних виробів) і є вихідним матеріалом для одержання інших сполук нікелю [7]. Дисперсність наповнювачів становить 8...10 мкм. Епоксидний композит, наповнений дисперсними частками карбонатів, формували за технологією описаною у працях [4, 5].

У роботі досліджували наступні властивості КМ: руйнівні напруження та модуль пружності при згинанні, ударну в'язкість. Наявність активних груп на поверхні дисперсних часток карбонатів визначали методом ІЧ-спектрального аналізу.

Руйнівні напруження і модуль пружності при згинанні визначали згідно з ГОСТ 4648-71 і ГОСТ 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 з такими параметрами: $(63,5 \times 12,7 \times 12,7) \pm 0,5$ мм. Відстань між опорами $40 \pm 0,5$ мм.

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

Результати досліджень та їх обговорення. Попередньо, методом ІЧ-спектрального аналізу визначали хімічну активність дисперсних часток карбонатів, тобто наявність активних груп на їх поверхні. Згідно ІЧ-спектрального аналізу (рис. 1, спектр 1) наповнювача карбонату літію вдалося ідентифікувати наступні зв'язки, що характеризує активність наповнювача до взаємодії з епоксидним зв'язувачем. Зокрема, смуга поглинання при хвильовому числі $\nu = 883,40$ cm^{-1} свідчить про наявність йону карбонату, який утворився при синтезі сполуки [8-10]. Смуга поглинання при хвильовому числі $\nu = 1645,28$ cm^{-1} свідчить про валентні коливання карбонатної групи С-О.

Смуга поглинання при хвильовому числі $\nu = 1799,59$ cm^{-1} свідчить про наявність карбонільної групи С=О. У діапазоні хвильових чисел $\nu = 2964,59 \dots 3604,96$ cm^{-1} виявлено валентні коливання О-Н груп.

Стосовно карбонату нікелю встановлено наступне (рис. 1, спектр 2). Хвильові числа $\nu = 694,37$ cm^{-1} і $\nu = 3574,45$ cm^{-1} свідчать про наявність гідроксильної групи ОН- [9, 11]. У діапазоні хвильових чисел $\nu = 1037,70 \dots 1234,44$ cm^{-1} виявлено присутність йонів карбонату CO_3^{2-} [10, 11].

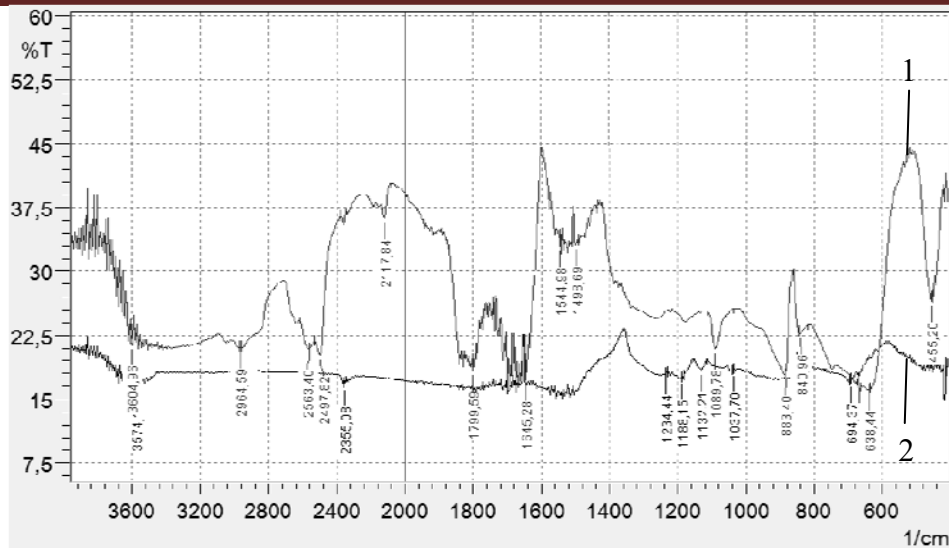


Рис. 1 – Спектр карбонату літію (1) і нікелю (2) в області хвильових чисел $\nu = 500 \dots 3600 \text{ см}^{-1}$

Отже, на основі ІЧ-спектрального аналізу поверхні наповнювачів встановлено, що карбонат літію активніший до взаємодії з епоксидним зв'язувачем порівняно з карбонатом нікелю, позаяк на поверхні часток Li_2CO_3 виявлено більшу кількість активних груп.

Надалі досліджували залежність фізико-механічних властивостей КМ від вмісту дисперсних наповнювачів. Встановлено, що руйнівні напруження при згинанні модифікованої матриці становлять $\sigma_{32} = 48,0 \text{ МПа}$ (рис. 2). Максимальне значення руйнівних напружень ($\sigma_{32} = 51,5 \text{ МПа}$) спостерігали при введенні у зв'язувач часток Li_2CO_3 за вмісту $q = 0,5 \text{ мас.ч.}$ Тобто, вважали, що введення наповнювача за незначного вмісту сприяє рівномірному розподілу часток за об'ємом та рівномірному змочуванню їх поверхні епоксидним зв'язувачем. Це забезпечує інтенсивний перебіг фізико-хімічних процесів у об'ємі матриці при структуроутворенні КМ за рахунок взаємодії активних С-О, С=О, О-Н груп з макромолекулами зв'язувача. У результаті формується просторова сітка полімеру з максимальним ступенем зшивання. Надалі збільшення вмісту часток Li_2CO_3 ($q = 1,0 \dots 10,0 \text{ мас.ч.}$) зумовлює формування КМ з дещо нижчими значеннями руйнівних напружень при згинанні ($\sigma_{32} = 48,9 \dots 50,2 \text{ МПа}$), які не суттєво відрізняються від показників епоксидної матриці ($\sigma_{32} = 48,0 \text{ МПа}$). Вважали, що за такого вмісту відбувається здебільшого нерівномірний розподіл часток за об'ємом що, як наслідок, погіршує когезійні властивості матеріалів.

Ведення часток Li_2CO_3 у КМ за вмісту $q = 20,0 \dots 40,0 \text{ мас.ч.}$ зумовлює формування матеріалів із дефектною структурою, що зумовлює зменшення не тільки руйнівних напружень при згинанні

($\sigma_{32} = 29,2 \dots 38,1$ МПа), але й модуля пружності при згинанні ($E = 3,2 \dots 3,6$ ГПа) композитів.

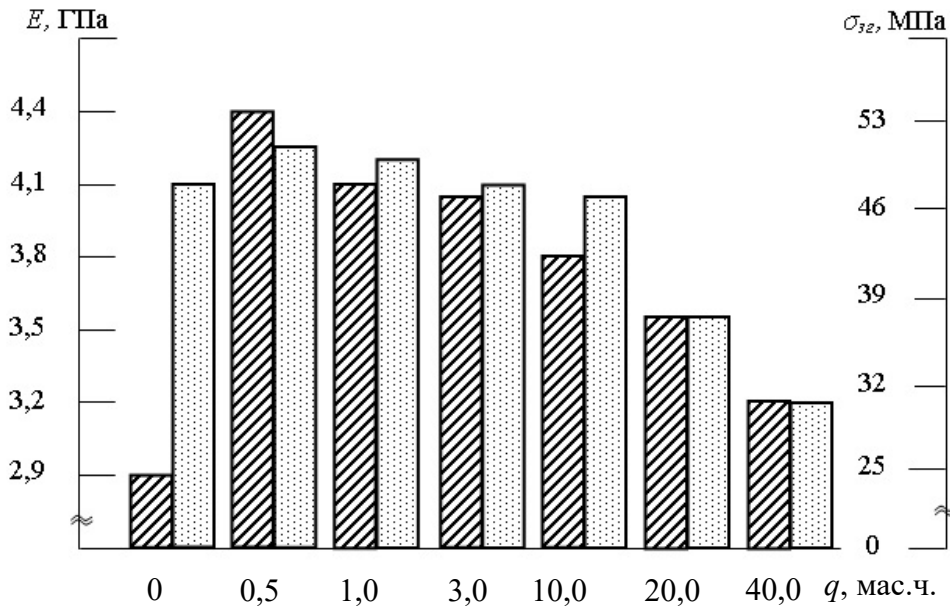


Рис. 2 – Залежність модуля пружності при згинанні (E) і руйнівного напруження при згинанні (σ_{32}) КМ від вмісту карбонату літію (Li_2CO_3):

- мод. пружності при згинанні (E);
- руйнівні напруження при згинанні (σ_{32})

Аналіз результатів дослідження впливу вмісту дисперсного Li_2CO_3 на модуль пружності КМ дозволив виявити наступне. Введення наповнювача за вмісту $q = 0,5$ мас.ч. приводить до суттєвого збільшення модуля пружності при згинанні КМ від $E = 2,9$ ГПа (для епоксидної матриці) до $E = 4,4$ ГПа (рис. 2). Надалі, при введенні часток Li_2CO_3 за вмісту $q = 1,0 \dots 10,0$ мас.ч. спостерігали незначне зменшення значень модуля пружності при згинанні до $E = 3,8 \dots 4,1$ ГПа. Дані результати добре узгоджуються з динамікою залежності руйнівних напружень при згинанні від вмісту часток, що свідчить про інтенсифікацію процесів зшивання при критичному вмісті добавки. Тобто, підтверджено, що за вмісту карбонату літію у кількості $q = 0,5$ мас.ч. формується просторова сітка полімеру з максимальним ступенем зшивання.

На наступному етапі аналізували залежність фізико-механічних властивостей КМ від вмісту карбонату нікелю. Встановлено (рис. 3), що введення наповнювача NiCO_3 за вмісту $q = 0,5 \dots 3,0$ мас.ч. сприяє зниженню показників когезійних властивостей КМ від $\sigma_{32} = 48,0$ МПа (для епоксидної матриці) до $\sigma_{32} = 45,9 \dots 46,6$ МПа. Водночас, максимальними значеннями руйнівних напружень при згинанні

($\sigma_{32} = 46,6$ МПа), характеризується КМ із вмістом часток NiCO_3 у кількості $q = 3,0$ мас.ч. При цьому, слід зауважити, що значення руйнівних напружень при згинанні знаходяться на рівні з епоксидною матрицею (в межах похибки експерименту). Можна припустити, що за рахунок незначної кількості активних груп на поверхні часток (рис. 1, спектр 2) досліджуваний матеріал характеризується жорсткістю за рахунок значної швидкості перебігу релаксаційних процесів при формуванні КМ. Тобто, такий композит за рахунок поліпшених фізико-механічних властивостей у комплексі також доцільно використовувати для захисту технологічного устаткування. Збільшення вмісту наповнювача в межах $q = 10,0 \dots 40,0$ мас.ч. призводить до зменшення когезійної міцності КМ, позаяк $\sigma_{32} = 18,6 \dots 28,4$ МПа.

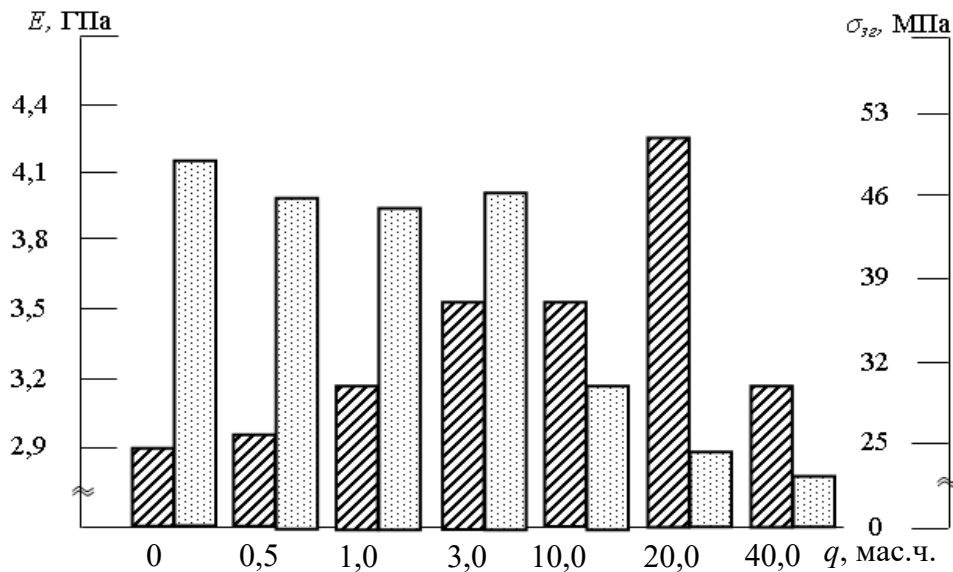


Рис. 3 – Залежність модуля пружності при згинанні (E) і руйнівного напруження при згинанні (σ_{32}) КМ від вмісту карбонату нікелю (NiCO_3)

- модуль пружності при згинанні (E);
- руйнівні напруження при згинанні (σ_{32})

Надалі встановлено, що при введенні часток NiCO_3 за вмісту $q = 0,5 \dots 10,0$ мас.ч. монотонно зростає модуль пружності від $E = 2,9$ ГПа (для епоксидної матриці) до $E = 3,0 \dots 3,6$ ГПа. Максимум ($E = 4,3$ ГПа) на гістограмі залежності модуля пружності при згинанні від вмісту часток встановлено при введенні у зв'язувач карбонату нікелю за вмісту $q = 20,0$ мас.ч. Тобто, введення часток NiCO_3 за такого критичного вмісту забезпечує максимальне ущільнення просторової сітки полімеру. Водночас, це може призвести до підвищення жорсткості і крихкості композитів. Зважаючи, що за

даного вмісту ($q = 20,0$ мас.ч.) значення руйнівних напружень при згинанні є досить низькими ($\sigma_{32} = 22,4$ МПа) можна констатувати про підвищену крихкість даного матеріалу. Такі композити можливо використовувати з певними обмеженнями для захисту устаткування, яке експлуатують у критичних умовах. Надалі встановлено, що збільшення вмісту NiCO_3 ($q = 40$ мас.ч.) призводить до суттєвого зниження когезійних властивостей матеріалів (рис. 3).

Для підвищення експлуатаційних характеристик матеріалів необхідно забезпечити комплекс фізико-механічних властивостей, серед яких велике значення мають показники ударної в'язкості матеріалів. Виходячи з цього, надалі аналізували залежність ударної в'язкості від вмісту карбонатів літію і нікелю (табл. 1).

Аналіз залежності ударної в'язкості від вмісту Li_2CO_3 дозволяє констатувати, що значення показників фізико-механічних властивостей (σ_{32} , E , W) корелюють (рис. 2, табл. 1). Зокрема, при введенні добавки за вмісту $q = 0,5$ мас.ч. спостерігали максимальне підвищення ударної в'язкості КМ, яке становить $W = 15,4$ кДж/м². Надалі введення у зв'язувач дисперсних часток карбонату літію призводить до монотонного зниження показників ударної в'язкості розроблених матеріалів (табл. 1).

Таблиця 1 – Залежність ударної в'язкості КМ від вмісту дисперсних наповнювачів

Вміст наповнювачів, q , мас.ч.	Ударна в'язкість, W , кДж/м ²	
	КМ з частками Li_2CO_3	КМ з частками NiCO_3
Матриця	7,4	
0,5	15,4	3,8
1,0	13,9	4,0
3,0	11,1	4,6
10,0	10,0	3,2
20,0	9,2	2,1
40,0	7,4	2,0

Аналіз залежності ударної в'язкості від вмісту NiCO_3 дозволяє констатувати, що КМ із вмістом дисперсних часток характеризується незначною здатністю чинити опір ударним навантаженням (табл. 1). Тобто, такі матеріали характеризуються незначною механічною міцністю. Дане положення підтверджено попередніми результатами дослідження (рис. 3). При цьому максимальне значення ударної в'язкості ($W = 4,6$ кДж/м²) спостерігали для КМ із вмістом часток NiCO_3 $q = 3,0$ мас.ч., що у 3 рази є меншим порівняно з КМ, наповненим карбонатом літію ($q = 0,5$ мас.ч.).

Висновки. У роботі встановлено наступне:

1. Методом ІЧ-спектрального аналізу проаналізовано поверхню часток карбонату літію і карбонату нікелю. Встановлено, що карбонат літію, порівняно з карбонатом нікелю, значно активніший до взаємодії з епоксидним зв'язувачем при зшиванні композитів. Характерною особливістю наповнювача Li_2CO_3 є значна кількість активних груп -С-Н-, -С-СН₂ (виявлено при хвильовому числі $\nu = 638,44 \text{ см}^{-1}$), С-ОН груп (виявлено при хвильовому числі $\nu = 1089,78 \text{ см}^{-1}$), подвійних зв'язків С=С, С=О (виявлено при хвильових числах $\nu = 1645,28 \text{ см}^{-1}$ і $\nu = 1799,59 \text{ см}^{-1}$), а також С-Н і О-Н груп (виявлено у діапазоні хвильових чисел $\nu = 2964,59 \dots 3604,96 \text{ см}^{-1}$). Це дає можливість стверджувати про активацію наповнювача до міжфазової взаємодії з макромолекулами та сегментами епоксидного зв'язувача при структуроутворенні композитів.

2. Експериментально доведено, що для формування матеріалів з поліпшеними когезійними властивостями необхідно використовувати композицію наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 ($q = 100$ мас.ч.), твердник поліетиленполіамін ПЕПА ($q = 10$ мас.ч.), дисперсний наповнювач карбонат літію ($q = 0,5$ мас.ч.). Такий матеріал відзначається наступними властивостями: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{32} = 51,5$ МПа, модуль пружності при згинанні – $E = 4,4$ ГПа, ударна в'язкість – $W = 15,4$ кДж/м².

3. Встановлено, що для формування матеріалів можливо застосовувати також композицію наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 ($q = 100$ мас.ч.), твердник поліетиленполіамін ПЕПА ($q = 10$ мас.ч.), дисперсний наповнювач карбонат нікелю ($q = 3,0$ мас.ч.). Такий матеріал відзначається наступними властивостями: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{32} = 46,6$ МПа, модуль пружності при згинанні – $E = 3,5$ ГПа, ударна в'язкість – $W = 4,6$ кДж/м².

ЛІТЕРАТУРА

1. Тхір І.Г., Гуменецький Т.В. Фізико-хімія полімерів: Навч. посібник. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2005. – 240 с.
2. Блайт Є.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. Пер. с англ – Д.: ФИЗМАТЛИТ, 2008.- 376 с.
3. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Курс физики полимеров.- Л.: Химия, 1976.- С. 252-254.
4. Букетов А.В. Епоксидні нанокompозити: монографія / А.В. Букетов, О.О. Сапронов, В.Л. Алексенко. – Херсон : ХДМА, 2015. – 184 с.

5. Букетов А.В. Епоксидні композити, модифіковані високочастотним імпульсним магнітним полем : монографія / А. В. Букетов, О. О. Сапронов, В.О.Скирденко, В. Л. Алексенко, О.І. Скирденко. – Херсон : ХДМА, 2016. – 201 с.

6. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. – М: Химия. 1978. – 312 с.

7. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. – 3-е изд., испр. – М.: Химия, 2000. – 480 с.

8. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М: Изд-во иностр. л-ры. – 1963. – 590 с.

9. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

10. Щеголихина О.И. Синтез макроциклического силоксанового полиола в угольной кислоте / О.И. Щеголихина А.А., Анисимов, М.В. Щемелинина, П.В. Жемчугов, А.С. Головешкин, А.А. Корлюков, и др. // Макрогетероциклы – 2015. – 8(2) – С.193-198.

11. Исупов В.П. Механическая активация карбоната лития / В.П. Исупов, Н.В. Еремина, Н.В.Булина // Известия Томского политехнического университета – 2013. – Т.322. – № 3. – С.29-31.