

УДК 543.632.542:667.638:667.637.222

А.Ю. Полоз, Ю.Р. Эбич, Р.М. Долинская, В.В. Мозгалев

ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ИЗНОСОСТОЙКИХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

**ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск
Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск**

Определены вязкоупругие свойства, износостойкость эпоксидных композитов на основе смолы ЭД-20 в зависимости от концентрации отвердителя (ПЭПА), температуры термообработки (60–140°C), концентрации и типа наполнителей.

Введение

Перспективы развития машиностроительной, горно-обогатительной, авиационно-космической и другой наукоемкой техники во многом зависят от эффективного применения современных полимерных композиционных материалов [1–4], обеспечивающих минимальную массу, максимальную прочность и жесткость узлов, максимальный ресурс работы конструкций в условиях эксплуатации, высокую их надежность. В значительной мере эти свойства обеспечиваются выбором соответствующего композиционного материала, в частности, на основе эпоксидных смол. Важнейшая отличительная особенность эпоксидных композиционных материалов заключается в возможности создания из них элементов конструкций с заранее заданными свойствами, наиболее соответствующими условиям эксплуатации. Большой выбор эпоксидных матриц, армирующих наполнителей и схем армирования позволяет управлять

свойствами эпоксидных композиционных материалов: прочностью, износостойкостью, жесткостью, химической стойкостью и др.

Эпоксидные композиты применяются для работы в условиях, когда требуется их высокая износостойкость при динамических нагрузках [5], определяемая условиями формирования пространственной структуры, типом и концентрацией наполнителя, наличием активных добавок, способствующих более полному взаимодействию эпоксидной матрицы с наполнителем.

В этой связи целью данного исследования явилось изучение динамических характеристик композитов на основе наиболее применяемой в производстве эпоксидной диановой смолы ЭД-20, способствующее пониманию механизма работоспособности композиционного материала в критических условиях. Для конструкторов изделий из эпоксидных композиционных материалов такие исследования дают дополнительную информацию о возможном поведении матери-

ала, которую трудно получить расчетным путем.

Экспериментальная часть

В качестве эпоксидной матрицы использовали эпоксидную смолу ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), отвердителя – полиэтиленполиамин ПЭПА, ТУ 2413-357-00203447-99). В матрицу вводили дисперсные наполнители (до 600 мас.ч. на 100 мас.ч. ЭД-20) с высокой твердостью частиц по шкале Мооса [6], используемые в мировой практике для получения износостойких композитов и изделий из них [7–8]: карбид кремния различной дисперсности (ТУ У 24.1-00222226-059:2006), карбид бора, алюмосиликат. Композиции готовили путем введения эпоксидной диановой смолы ЭД-20, активного разбавителя – диглицидилового эфира диэтиленгликоля, наполнителей в реактор периодического действия при температуре 60°C, компоненты перемешивали в течение 15 мин. ПЭПА добавляли в композиции перед их употреблением при температуре 20–25°C, перемешивали на протяжении 5–7 мин. Готовые композиции заливали в соответствующие формы и отверждали по энергосберегающей технологии при 20°C в течение 24 ч. Для улучшения свойств композитов образцы дополнительно подвергали термообработке при 60–140°C на протяжении 3 ч.

Динамические свойства эпоксидных композитов определяли при 22±2°C с помощью прибора ИПМ-1К, разработанного в НАН Беларуси с применением соответствующих математических зависимостей. Метод динамического индентирования, используемый в приборе, заключается в нанесении удара посредством жесткого индентора по испытуемому композиту в однократном импульсном режиме [9]. При импульсном нагружении композит проявляет вязкоупругие свойства, которые невозможно оценить при статическом воздействии; кроме того, динамическое нагружение моделирует наиболее жесткие условия, которым может подвергаться композиционный материал в процессе эксплу-

атации. Вязкоупругие свойства характеризовали с использованием моделей Максвелла и Кельвина-Фойхта. Модель Максвелла в первом приближении описывает релаксацию упругого тела, а модель Кельвина-Фойхта – его ползучесть [10].

Износостойкость композитов оценивали в условиях жесткого газоабразивного износа потоком песка с размером частиц 0,5–0,9 мм при скорости 76 м/с согласно ГОСТ 23.201-78 на центробежном ускорителе твердых частиц ЦУК под разными углами атаки абразива: 15°, 30°, 45°, 60° и 90°. Согласно общепринятой классификации видов износа [11] такие условия испытаний относятся к высокоскоростному контактно-динамическому нагружению.

Испытания на сжатие композитов осуществляли согласно ГОСТ 4651-82 на разрывной машине с записью диаграмм сжатия.

Результаты и их обсуждение

Для эпоксидных композитов холодного отверждения (20°C) широко применяется в качестве отвердителя ПЭПА в близких к стехиометрическому количествах – 10–12 мас.ч. на 100 мас.ч. ЭД-20. Концентрация отвердителя определяет пространственно-сшитую структуру композитов и соответственно их вязкоупругие свойства, износостойкость и другие характеристики, значения которых практически отсутствуют. Согласно данным табл. 1 оптимальными вязкоупругими свойствами, минимальными значениями тангенса угла механических потерь обладают ненаполненные эпоксидные композиты, полученные при использовании 10–12 мас.ч. ПЭПА. Избыток же отвердителя (14 мас.ч.) является пластификатором, что приводит к снижению динамического модуля упругости, энергии деформирования и увеличению энергии вязкого деформирования. Износ композитов согласуется со значениями энергии деформирования и ее составляющей – энергии упругого деформирования.

Для более полного участия эпоксидных

Таблица 1

Влияние концентрации отвердителя (ПЭПА) на свойства ненаполненных эпоксидных композитов (режим отверждения: 20°Cx24 ч+100°Cx3 ч)

Концентрация ПЭПА, мас.ч. на 100 мас.ч. ЭД-20	Динамический модуль упругости $M_d \cdot 10^{-10}$, Па	Тангенс угла механических потерь, $tg\delta$	Энергия деформирования $E_d \cdot 10^3$, Дж	Энергия упругого деформирования, $E_y \cdot 10^4$, Дж	Энергия вязкого деформирования, $E_v \cdot 10^4$, Дж	Вязкость по модели Кельвина-Фойхта, Н·с	Вязкость по модели Максвелла, Н·с	Максимальный износ $DV \cdot 10^3$, см ³
8,0	0,96	0,132	1,073	4,338	6,390	6,53	445,7	19,4
10,0	1,01	0,107	1,134	4,827	6,510	7,42	530,5	15,0
12,0	1,11	0,114	1,137	5,266	6,101	8,29	595,0	14,2
14,0	0,97	0,160	1,112	4,349	6,770	7,18	487,6	18,0

групп смолы при формировании пространственно-сшитой структуры композитов рекомендуется после отверждения при комнатной температуре подвергать их дополнительной термообработке при 60–120°C [12–13] в течение 1–4 ч. Естественно температура дополнительной термообработки композитов сказывается на их свойствах (табл. 2) Из данных табл. 2 следует, что дополнительную термообработку необходимо проводить при 80–120°C. При этом достигаются оптимальные значения динамического модуля упругости, энергии деформирования и ее упругой составляющей, тангенса угла механических потерь, износостойкости композитов.

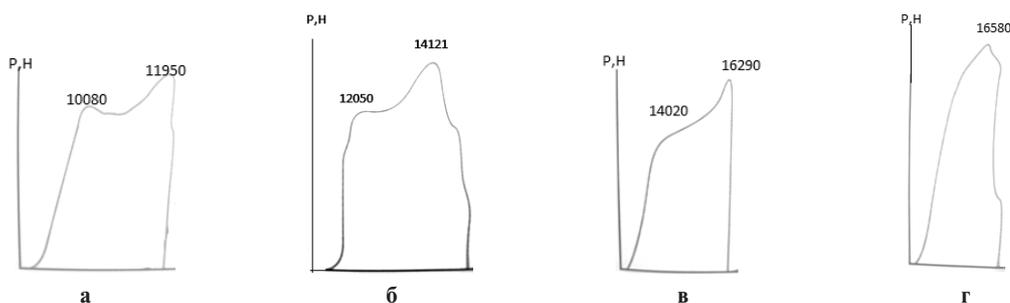
Изменение энергии деформирования и ее составляющих (энергий упругого и вязкого деформирования) согласуются с характером разрушения образцов композитов при сжатии после дополнительной термообработки (рисунок). Процесс разрушения композитов является двухстадийным – с возникновением двух порогов (пределов). Первый порог отражает пластическую деформацию, при которой образец «бочкуется» [14] и определяется как предел пластической деформации [14]. Пластически дефор-

мированный полиэпоксид еще сохраняет способность сопротивляться сжатию до второго порога прочности, именуемого предельным состоянием, напряжением разрушения и пр. После второго порога прочности происходит полное разрушение образцов. Такой же характер разрушения полиэпоксиды на основе смолы ЭД-20, отвержденной ПЭПА, наблюдали в [15].

Значения порогов 1 и 2 разрушения полиэпоксидов и вид диаграмм сжатия изменяются в зависимости от температуры термообработки композитов (после их основного отверждения при 20°C в течение 24 ч). При испытаниях образцов после их термообработки при 60°C сохраняется продолжительная площадка – плато после первого порога, которое соответствует пластической деформации практически без роста сопротивления деформации. Подобный характер разрушения при сжатии отмечен при испытании образцов после термообработки при 80–100°C. При повышении температуры термообработки (120°C) за первым порогом быстро следует увеличение сопротивления деформации до второго порога окончательного разрушения композита, отражающего потерю пластической

Таблица 2
Влияние температуры термообработки на свойства ненаполненных эпоксидных композитов (продолжительность термообработки 3 ч после основного отверждения по режиму 20°C×24 ч)

Температура термообработки, °C	Динамический модуль упругости $M_d \cdot 10^{-10}$, Па	Тангенс угла механических потерь, $\text{tg} \delta$	Энергия деформирования $E_d \cdot 10^5$, Дж	Энергия упругого деформирования, $E_y \cdot 10^4$, Дж	Энергия вязкого деформирования, $E_b \cdot 10^4$, Дж	Вязкость по модели Кельвина-Фойхта, Н·с	Вязкость по модели Максвелла, Н·с	Максимальный износ $DV \cdot 10^3$, см ³
60	0,90	0,128	1,096	4,258	6,700	0,90	0,128	1,096
80	0,97	0,116	1,111	4,658	6,450	0,97	0,116	1,111
100	1,01	0,107	1,134	4,827	6,510	1,01	0,107	1,134
120	1,03	0,114	1,122	4,952	6,265	1,03	0,114	1,122
140	0,89	0,137	1,103	4,471	6,557	0,89	0,137	1,103
Оптимизированный (80 ⁰ +100 ⁰)	0,90	0,128	1,096	4,258	6,700	0,90	0,128	1,096
Без термообработки	0,97	0,116	1,111	4,658	6,450	0,97	0,116	1,111



Диаграммы сжатия ненаполненных эпоксидных композитов на основе смолы ЭД-20 после их термообработки по режимам: а – без термообработки; б – 60°C×3 ч; в – 120°C×1 ч; г – 140°C×1 ч

деформации и усиление хрупкости. Теме не менее, такие структурные изменения позволяют повысить прочность при сжатии композитов. Дальнейшее повышение температуры термообработки (140°C) нецелесообразно вследствие увеличения вклада деструкции в процесс доотверждения композитов, приводящий к снижению динамического модуля упругости, энергии деформирования и износостойкости композитов. Наиболее оптимальным является оптимизированный (комбинированный) режим термообработки (табл. 2).

Вводимые в композиты наполнители для повышения износостойкости влияют и на их упругие характеристики (табл. 3–5). С увеличением концентрации высокодисперсного карбида кремния с размерами частиц 5–7 мкм (табл. 3) существенно возрастают вязкость и динамичес-

кий модуль упругости композитов; энергия деформирования изменяется незначительно, но происходит изменение соотношения энергий упругого и вязкого деформирования за счет уменьшения энергии упругого деформирования. При повышении содержания наполнителя в композитах значительно изменяется и характер разрушения образцов – разрушение композитов при деформации сжатия происходит по диагонали. Такое поведение композитов свидетельствует о формировании упрочненной, низкопластичной структуры. Износ композитов при увеличении содержания наполнителя до 60 мас.ч. уменьшается (за исключением композита с 20 мас.ч. наполнителя), что, по-видимому, связано с образованием обширного массива собственных структур наполнителя в композите, разделенных прослойками эпоксиполимера, которые обладают

Таблица 3

Влияние содержания (мас.ч.) карбида кремния с размером частиц 5–7 мкм на свойства износостойких эпоксидных композитов (режим отверждения: 20°C×24 ч+100°C×3 ч)

Содержание наполнителя, мас.ч.	Динамический модуль упругости $M_d \cdot 10^{-10}$, Па	Тангенс угла механических потерь, $tg\delta$	Энергия деформирования $E_d \cdot 10^3$, Дж	Энергия упругого деформирования, $E_y \cdot 10^4$, Дж	Энергия вязкого деформирования, $E_v \cdot 10^4$, Дж	Вязкость по модели Кельвина-Фойхта, Н·с	Вязкость по модели Максвелла, Н·с	Максимальный износ $DV \cdot 10^3$, см ³
0 (без наполнителя)	1,01	0,107	1,134	4,827	6,510	7,42	530,5	15,0
20	1,10	0,123	1,128	3,672	7,606	8,45	572,9	83,1
40	1,24	0,130	1,120	4,596	6,603	9,11	596,4	18,3
60	1,24	0,134	1,120	4,820	6,378	9,13	610,9	15,1
100	1,42	0,134	1,124	4,764	6,476	9,48	630,9	26,4
200	1,90	0,137	1,133	4,198	7,130	10,58	851,5	29,4
300	2,05	0,137	1,158	3,793	7,785	10,68	867,9	55,2

Таблица 4

Влияние наполнителей (300 мас.ч.) на свойства износостойких эпоксидных композитов

Наполнитель (размер частиц, мкм)	Динамический модуль упругости $M_d \cdot 10^{-10}$, Па	Тангенс угла механических потерь, $tg\delta$	Энергия деформирования $E_d \cdot 10^3$, Дж	Энергия упругого деформирования, $E_y \cdot 10^4$, Дж	Энергия вязкого деформирования, $E_v \cdot 10^4$, Дж	Вязкость по модели Кельвина-Фойхта, Н·с	Вязкость по модели Максвелла, Н·с	Максимальный износ $DV \cdot 10^3$, см ³
Карбид кремния (5–7)	2,05	0,137	1,158	3,793	7,785	10,68	867,9	55,2
Карбид кремния (125–260)	2,01	0,142	1,145	3,644	7,803	11,28	823,6	97,8
Карбид кремния (400–500)	1,83	0,140	1,126	3,671	7,588	14,50	854,3	65,5
Карбид кремния (1600–1800)	1,42	0,154	1,216	4,519	7,640	15,59	980,0	17,6
Карбид бора (160–190)	1,92	0,141	1,088	3,626	7,252	9,19	800,7	107,9
Алюмосиликат (30–60)	1,63	0,116	1,149	3,759	7,730	10,29	855,5	50,1

Влияние добавок волокнистых наполнителей на свойства высоконаполненных (650 мас.ч.) износостойких эпоксидных композитов, содержащих комбинацию карбидов кремния различной степени дисперсности

Наполнитель, мас.ч.	Динамический модуль упругости $M_d \cdot 10^{-10}$, Па	Тангенс угла механических потерь, $tg\delta$	Энергия деформирования $E_d \cdot 10^3$, Дж	Энергия упругого деформирования, $E_y \cdot 10^4$, Дж	Энергия вязкого деформирования, $E_v \cdot 10^4$, Дж	Вязкость по модели Кельвина-Фойхта, Н·с	Вязкость по модели Максвелла, Н·с	Максимальный износ $ДВ \cdot 10^3$, см ³
Без наполнителя	2,25	0,129	1,115	4,695	6,451	12,77	946,5	57,6
Стеклорвинг (10,0)	2,10	0,187	1,172	3,634	8,085	20,64	1069,3	40,8
Арамидное волокно (0,5)	1,17	0,191	1,140	2,093	9,304	20,68	1072,0	20,3

Таблица 6

Сравнительная оценка свойств износостойких эпоксидных композитов различных производителей

Страна-производитель	Динамический модуль упругости $M_d \cdot 10^{-10}$, Па	Тангенс угла механических потерь, $tg\delta$	Энергия деформирования $E_d \cdot 10^3$, Дж	Энергия упругого деформирования, $E_y \cdot 10^4$, Дж	Энергия вязкого деформирования, $E_v \cdot 10^4$, Дж	Вязкость по модели Кельвина-Фойхта, Н·с	Вязкость по модели Максвелла, Н·с	Максимальный износ $ДВ \cdot 10^3$, см ³
Украина, серийный состав	2,25	0,129	1,115	4,695	6,451	12,77	946,5	57,6
Украина, опытный состав	2,84	0,119	1,135	5,566	5,781	13,64	995,3	29,3
Великобритания, Belzona 1121	1,300	0,104	1,220	5,754	6,443	8,86	747,9	55,1
Канада, Silaplate	1,690	0,136	1,101	4,760	6,250	9,49	752,7	27,3

абразивными свойствами. Последующее увеличение содержания карбида кремния (до 300 мас.ч.) приводит к снижению энергии упругого деформирования и повышению износа композитов.

Снижение дисперсности карбида кремния приводит к снижению динамического модуля упругости; энергия же упругого деформирования изменяется незначительно (табл. 4). Наименьший износ характерен для композитов с наиболее крупными частицами вероятно за счет формирования соответствующей высокотвердой собственной структуры наполнителя. Несмотря на повышенную твердость карбида бора по шкале Мооса композиты с ним не обладают высокой износостойкостью по сравнению с композитами, содержащими карбид кремния.

Изменение собственной структуры наполнителей при совместном использовании карбидов кремния различной дисперсности (650 мас.ч.) с волокнистыми наполнителями обеспечивает повышение энергии деформирования и износостойкости композитов (табл. 5).

В табл. 6 представлены сравнительные характеристики износостойких эпоксидных композитов различных производителей, из которых следует, что разработанный опытный высоко-

наполненный состав композита с комбинацией карбидов кремния различной степени дисперсности и термообработанный по оптимизированному режиму (80°C+100°C) по основным параметрам не уступает композитам лучших мировых производителей.

Выводы

Концентрация отвердителя (полиэтиленполиамина), наполнителей, вводимых для повышения износостойкости эпоксидных композитов, температура дополнительной термообработки влияют на соотношения энергий упругого и вязкого деформирования, характер разрушения композитов вследствие формирования соответствующей пространственно-сшитой структуры эпоксидной матрицы и упрочненной, низкопластичной структуры наполнителей.

Разрушение термообработанных ненаполненных эпоксидных композитов при сжатии происходит по классической схеме с появлением двух порогов, которые характеризуют пластическую деформацию и порог прочности. С повышением температуры термообработки композитов от 60°C до 120°C уменьшается участок первого плато деформации – пластической деформации, который быстро возрастает до вто-

рого порога разрушения, наблюдается потеря пластических свойств за счет увеличения энергии упругого деформирования, повышение износостойкости композитов.

Вязкоупругие свойства и износостойкость эпоксидных композитов регулируются степенью дисперсности наполнителя (карбид кремния) и дополнительным введением волокнистых наполнителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Марш Г.* Оружие дуэли – композиты // Композитный мир. – 2006. – № 4. – С.8-11.
2. *Михайлин Ю.А.* Интеллектуальные полимерные композиционные материалы // Полимерные материалы. – 2005. – № 2. – С.28-32.
3. *Волков И.А., Словоцков И.В., Шальнов М.М.* Программный комплекс проектирования и подготовки производства изделий из композиционных материалов // Композитный мир. – 2010. – № 2. – С.20-22.
4. *Дербышев А.С.* Перспективы применения специальных композитов в химическом машиностроении // Композитный мир. – 2010. – № 4. – С.24-25.
5. *Шебанов С.М.* Деформации при многократном сжатии в нелинейной области нанокompозита эпоксидная смола – многослойные углеродные нанотрубки // Композитный мир. – 2010. – № 4. – С.10-12.
6. *Добровольский А.Г., Кошеленко П.И.* Абразивная износостойкость материалов. – К.: Техника, 1989. – 128 с.
7. *Ягер М.* Абразивный износ – неразрешимая проблема? // Композитный мир. – 2010. – № 2. – С.6-15.
8. *Газоабразивный износ эпоксидных композитов* / Полос О.Ю., Липицкий С.Г., Кущенко С.М., Семенец О.А., Ебич Ю.Р. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 1. – С.75-80.
9. *Крень А.П., Рудницкий В.А., Дейкун И.Г.* Определение вязкоупругих параметров резин методом динамического индентирования с использованием нелинейной модели деформирования // Каучук и резина. – 2004. – № 6. – С.19-23.
10. *Уорд И.* Механические свойства твердых полимеров. – М.: Химия, 1975. – 350 с.
11. *Хрущов М.М., Бабичев М.А.* Абразивное изнашивание. – М.: Наука, 1970. – 270 с.
12. *Ли Х., Невилл К.* Справочное руководство по эпоксидным смолам: Пер. с англ. Под ред. Н.В. Александрова. – М.: Энергия, 1973. – 416 с.
13. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology.* Edited by Herman F. Mark. – Wiley, 2004. – 3005 p.
14. *Старокадомский Д.Л.* Концентрация и дисперсность аэросилов как фактор изменения химической стойкости и прочности эпоксиполимеров на основе ЭД-20 + ПЭПА // Труды Славполицом-2008. – Киев-Ялта. – 2008. – С.40-44.
15. *Старокадомский Д.Л.* Особенности упрочнения эпоксиполимера микро/нано-частицами кирпичной пыли // Композитный мир. – 2010. – № 4. – С.15-18.

Поступила в редакцию 8.10.2013