УДК 667.64:678.026

А.В. Букетов, М.В. Браїло

ВПЛИВ ДРІБНОДИСПЕРСНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБАВОК НА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

Херсонська державна морська академія

Проаналізовано вплив дрібнодисперсних наповнювачів, різних за фізичною природою, на властивості композитів на основі попередньо розробленої епоксидної матриці. Встановлено співвідношення наповнювача з матрицею та розроблено матеріали з підвищеними показниками адгезійних і когезійних характеристик.

Постановка проблеми

На сьогодні важливою є проблема формування конструкційних матеріалів з поліпшеними властивостями [1]. Розвиток матеріалознавства вимагає створення нових полімерних матеріалів із наперед заданими властивостями. Основні вимоги, які ставлять при розробці нових матеріалів – це підвищення їх експлуатаційних характеристик у комплексі та економічність. Одним із напрямів вирішення даної проблеми є введення у полімерні матеріали різних за природою, дисперсністю та хімічним складом наповнювачів [2,3]. Відомо [4], що наповнювачі не лише зменшують об'єм матриці у композитах, внаслідок чого підвищується їх економічність, але й забезпечують поліпшення властивостей матеріалів та захисних покриттів на їх основі. Тому актуальним є пошук та застосування при формуванні композитів широко поширених в межах України та економічно вигідних наповнювачів, легкодоступних для виробника.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

На сьогодні широко і ефективно використовують композитні матеріали (КМ) на основі епоксидіанової смоли ЕД-20 (ГОСТ 10587-84) та затверджувача поліетиленполіаміну (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78) [4]. Встановлено оптимальне співвідношення твердників ПЕПА та Telalit 410 у епоксидній матриці на основі епоксидного олігомеру CHS-Epoxy525 і доведено поліпшення фізико-механічних характеристик КМ внаслідок покращеної взаємодії інгредієнтів у комплексі [6]. У результаті було розроблено матрицю з поліпшеними адгезійними та когезійними властивостями відносно епоксидної матриці на основі твердника ПЕПА, яка широко використовується сучасною промисловістю [6]. Проте цікавим і водночас актуальним є дослідження впливу мінеральних наповнювачів різної природи на властивості КМ на основі розробленої епоксидної матриці. На наш погляд це дозволить прогнозовано керувати властивостями КМ і водночас підвищить їх економічність.

Мета роботи

Дослідити вплив дрібнодисперсних мінеральних добавок на властивості полімерних композитів.

Матеріали та методика дослідження

Як основний компонент для зв'язувача вибрано низькомолекулярний епоксидний олігомер марки CHS-Epoxy 525, який не має у своєму складі модифікаторів і є аналогом епоксидного діанового олігомера ЕД-20. Слід зазначити, що молекули епоксидних олігомерів містять гліцидилові та епоксидні групи, які здатні, взаємодіючи з твердником, формувати зшиту структуру у матеріалі у вигляді сітки [2,3]. Для зшивання епоксидних композицій використано у поєднані вітчизняний твердник ПЕПА та модифікований аміноаддуктовий твердник на основі аліфатичного поліаміну марки Telalit 410 у вибраних пропорціях.

У якості дрібнодисперсних наповнювачів (5–10 мкм) використовували наступні хімічні порошки.

1. Перліт – матеріал, одержаний в результаті термічного оброблення водовмісної алюмосилікатної перлітової породи вулканічного походження. Хімічний склад, згідно з ГОСТ 25226-96, є наступним: оксид кремнію (SiO_2) – 65–77%, оксид алюмінію (Al_2O_3) – 11–16%, оксид заліза ($FeO+Fe_2O_3$) – 0,5–6,0%, оксид кальцію (CaO) – 0,1–3,5%, оксид калію і натрію (K_2O+Na_2O) – 3–10%.

2. Охра (жовта) – природна мінеральна композиція наступного складу: гігроскопічна вода – 7–8%, глина – 20–50%, крейда – 2–3%,

© А.В. Букетов, М.В. Браїло, 2014

пісок – до 45%, окис заліза – 5–40% [5].

3. Деревне вугілля (ГОСТ 7657-84) – макропористий високовуглецевий продукт, який одержують піролізом деревини без доступу повітря. Даний аморфний високомолекулярний продукт містить аліфатичні та ароматичні структури. Хімічний склад деревного вугілля є наступним: С – 80–92%, Н – 4,0–4,8%, О – 5–15%. Вугілля додатково містить 1–3% мінеральних домішок, головним чином, карбонатів та оксидів: K, Na, Ca, Mg, Si, Al, Fe.

З метою визначення оптимального вмісту наповнювачів у епоксидному КМ досліджували фізико-механічні і теплофізичні властивості матеріалів. Вміст наповнювачів змінювали у межах: q=0–100 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру CHS-Epoxy 525.

У роботі досліджували такі властивості КМ: адгезійна міцність при відриві і зсуві, залишкові напруження, модуль пружності, руйнівне напруження при згинанні та теплостійкість (за Мартенсом).

Адгезійну міцність КМ до металевої основи досліджували, вимірюючи руйнівне напруження при рівномірному відриві пари склеєних зразків («метод грибків»), згідно з ГОСТ 14760-69. Дослідження адгезійної міцності при зсуві проводили згідно з ГОСТ 14759-69, аналогічно вимірюючи силу відривання клейових з'єднань стальних зразків на автоматизованій розривній машині УМ-5 при швидкості навантаження v=10 Н/с. Діаметр робочої частини стальних зразків при відриві становив – d=25 мм. Слід зазначити, що площа склеювання зразків, які досліджували при відриві та зсуві, була однаковою.

Залишкові напруження у матриці визначали консольним методом. Покриття товщиною d=0,1–0,3 мм формували на стальній основі. Параметри основи: загальна довжина – l=100 мм; робоча довжина – l_0=80 мм, товщина – d=0,3 мм.

Руйнівне напруження і модуль пружності при згинанні визначали згідно з ГОСТ 4648-71 і ГОСТ 9550-81 – відповідно. Параметри зразків: довжина – l=120±2 мм, ширина – b=15,0± 0,5 мм, висота – h=10,0±0,5 мм.

Теплостійкість (за Мартенсом) КМ визначали згідно з ГОСТ 21341-75. Методика дослідження полягає у визначенні температури, при якій досліджуваний зразок нагрівали зі швидкістю v=3 К/хв під дією постійного згинаючого навантаження F=5,0±0,5 МПа, внаслідок чого він деформується на задану величину (h=6 мм).

Затверджували матеріали за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримування упродовж часу t=12,0±0,1 год при температурі Т=293±2 К, нагрівання зі швидкістю v=3 К/хв до температури Т=433±2 К, витримування зразків при даній температурі упродовж часу t=2,0±0,05 год, повільне охолодження до температури Т=293±2 К. З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували упродовж часу t=24 год на повітрі при температурі Т=293±2 К з наступним здійсненням експериментальних випробувань.

Для рівномірного розподілу наповнювача у об'ємі композиції (оскільки дисперсність часток становила 5–10 мкм), застосовували ультразвуковий диспергатор УЗДН-А1200Т. Діапазон робочої частоти n=20–25 кГц, потужність ультразвуку N=400–1200 Вт.

Результати досліджень та їх обговорення. Згідно попередніх досліджень для формування КМ з поліпшеними адгезійними властивостями було встановлено оптимальну концентрацію твердників ПЕПА (4 мас.ч.) і Telalit 410 (6 мас.ч.) в епоксидному олігомері CHS-Epoxy 525 (100 мас.ч.). Тому на початковому етапі нами було досліджено адгезійні властивості і залишкові напруження у КМ за різного вмісту наповнювачів.

Аналізуючи отримані результати досліджень, можна констатувати, що адгезійна міцність матеріалів при відриві (рис. 1) монотонно зростає при збільшені вмісту наповнювачів – перліту та охри. У випадку наповнення КМ частками перліту (рис. 1, крива 1) адгезійні характеристики зростають до вмісту добавки q=50 мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру (тут і далі за текстом вміст наповнювача наведено у мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру). При цьому адгезійна міцність при відриві матеріалу збільшується з σ_a=33,8 МПа (для епоксидної матриці) до σ_a=47,5 МПа. Слід зазначити, що фізичне гідродинамічне розмішування часток перліту, без застосування допоміжного обладнання, можливе за максимального наповнення при q=50 мас.ч. Оскільки даний наповнювач має високу адсорбційну здатність щодо епоксидного олігомеру, тому в даному діапазоні (q=40–50 мас.ч.) відбувається, на наш погляд, інтенсивна взаємодія рідкої фази зв'язувача з активними центрами на поверхні часток. Надалі, при збільшенні вмісту часток понад q=50 мас.ч., змочування наповнювача не є достатнім, що, у свою чергу, не дозволяє реалізувати технологічні режими формування композиції і, як наслідок, передбачає погіршення міжфазової взаємодії та зменшення показників адгезійної міцності розроблених КМ.

Встановлено, що максимальними значеннями адгезійної міцності при відриві (σ_a=52,3 МПа) відзначається КМ з наповнювачем охрою (рис. 1, крива 2) при вмісті часток q=60 мас.ч. Далі, при збільшенні вмісту часток від q=70 мас.ч. до q=100 мас.ч., адгезійні властивості КМ погіршуються, оскільки відбувається перенасичення композиції частками, що не забезпечує їх повне змочування олігомером і

рівномірний розподіл у полімері.

Аналізуючи динаміку адгезійної міцності при відриві КМ з частками деревного вугілля (рис. 1, крива 3), можна стверджувати, що властивості матеріалів поліпшуються при незначному вмісті наповнювача (q=10−15 мас.ч.). У такому випадку адгезійна міцність КМ становить σ_a=40,5−41,7 МПа. Збільшення вмісту даного наповнювача (понад q=20 мас.ч.) призводить до монотонного зменшення адгезійної міцності при відриві.

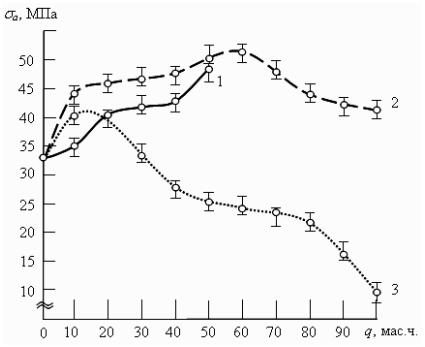

Рис. 1. Залежність адгезійної міцності КМ при відриві від вмісту наповнювачів, мас.ч: 1 − перліт; 2 − охра; 3 − деревне вугілля

Результати дослідження адгезійної міцності КМ при зсуві (рис. 2) підтверджують динаміку адгезійної міцності при відриві залежно від вмісту часток у КМ, що свідчить про достовірність отриманих даних і перебіг фізико-хімічних процесів міжфазової взаємодії при структуроутворенні композитів. Встановлено (рис. 2, крива 1), що для КМ з наповнювачем перлітом максимальні показники адгезійної міцності при зсуві спостерігали за вмісту часток q=50 мас.ч. У цьому випадку показники дотичних напружень збільшуються від τ=11,6 МПа (для епоксидної матриці) до τ=12,9 МПа. При наповненні КМ охрою максимальні показники адгезійної міцності при зсуві (τ=14,0 МПа) спостерігали за вмісту часток q=60−70 мас.ч. (рис. 2, крива 2). При цьому максимальні показники дотичних напружень (τ=14,0 МПа) для КМ з частками деревного вугілля спостерігали при вмісті добавки − q=10 мас.ч., що добре узгоджується з результатами досліджень адгезійної міцності при відриві цих же матеріалів.

Отже, аналізуючи результати досліджень адгезійної міцності при відриві і зсуві КМ у комплексі, можна констатувати, що максимальними показниками відзначаються композити з частками охри (q=60 мас.ч.) і перліту (q=50 мас.ч.). Водночас, важливим показником довговічності адгезійних з'єднань є величина залишкових напружень на межі поділу фаз «захисне покриття − металева основа». Тому надалі аналізували динаміку залишкових напружень у КМ від вмісту наповнювачів. Встановлено (рис. 3, крива 1), що при введенні часток перліту (q=10 мас.ч.) залишкові напруження суттєво зменшуються від $\sigma_з$=3,4 МПа (для епоксидної матриці) до $\sigma_з$=0,9 МПа. Далі, при збільшенні вмісту часток, навпаки спостерігали зростання показників залишкових напружень до $\sigma_з$=1,5−1,6 МПа. Це підтверджує кореляцію динаміки адгезійних властивостей і залишкових напружень від вмісту часток у КМ (рис. 1, рис. 2).

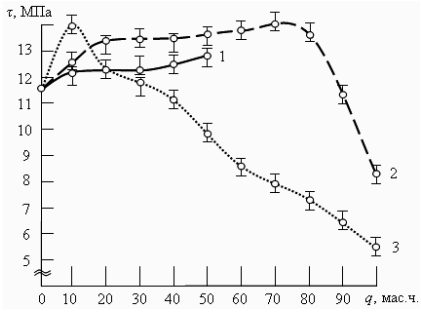

Рис. 2. Залежність адгезійної міцності КМ при зсуві від вмісту наповнювачів, мас.ч: 1 − перліт; 2 − охра; 3 − деревне вугілля

При введенні у зв'язувач наповнювача охри (рис. 3, крива 2) залишкові напруження зростають до $\sigma_з$=3,5 МПа (за вмісту часток q=30 мас.ч.), а далі (за вмісту часток q=40−100 мас.ч.) показники напружень зменшуються до $\sigma_з$=1,6 МПа. Це можна пояснити тим, що за незначного наповнення визначальною є взаємодія твердників з епоксидними та карбоксильними групами олігомера. За рахунок цього виникають напруження у КМ, які не суттєво відрізняються від напружень у вихідній епоксидній матриці (різниця між показниками залишкових напружень знаходиться у межах похибки експерименту − $\Delta\sigma_з$=0,1 МПа). При збільшенні вмісту часток понад q=40 мас.ч. активні групи олігомеру додатково взаємодіють з центрами на поверхні наповнювача, що зумовлює зменшення залишкових напружень у КМ.

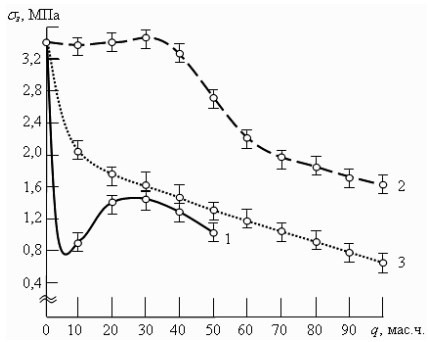

Рис. 3. Залежність залишкових напружень у КМ від вмісту наповнювачів, мас.ч: 1 − перліт; 2 − охра; 3 − деревне вугілля

Додатково встановлено (рис. 3, крива 3), що при збільшенні вмісту часток деревного вугілля спостерігали монотонне зменшення залишкових напружень. Це добре узгоджується з динамікою адгезійних властивостей КМ від вмісту наповнювача. Очевидно, це зумовлено неповним зшиванням матеріалів на межі поділу фаз «зв'язувач – наповнювач» за рахунок блокування груп і ланцюгів макромолекул олігомеру активним центрами на поверхні металевої основи, внаслідок чого інтенсифікується взаємодія на межі поділу фаз «зв'язувач–основа».

Отже, згідно з проаналізованими даними, встановлено, що мінімальні показники залишкових напружень при максимальних показниках адгезійної міцності має КМ з частками перліту (q=50 мас.ч.). Введення у зв'язувач перліту за оптимального вмісту забезпечує поліпшення не лише адгезійних властивостей КМ, але й водночас підвищує економічність матеріалу внаслідок незначної вартості даного наповнювача.

Згідно з попередніми дослідженнями для формування КМ з поліпшеними когезійними властивостями було встановлено оптимальну концентрацію твердників ПЕПА (5 мас.ч.) і Telalit 410 (5 мас.ч.) в епоксидному олігомері CHS-Epoxy 525 (100 мас.ч.). Тому на наступному етапі нами було досліджено фізико-механічні властивості і теплостійкість (за Мартенсом) КМ за різного вмісту наповнювачів.

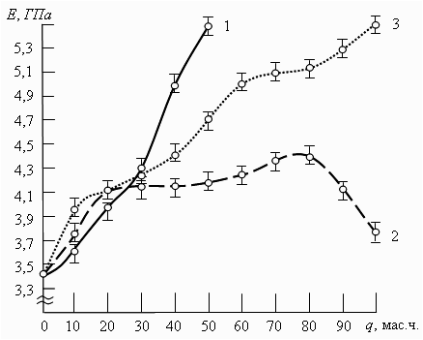

Рис. 4. Залежність модуля пружності КМ від вмісту наповнювачів, мас.ч: 1 – перліт; 2 – охра; 3 – деревне вугілля

Експериментально встановлено, що для епоксидної матриці модуль пружності становить E=3,4 ГПа (рис. 4). Доведено (рис. 4, крива 1, 3), що модуль пружності при згинанні зростає прямопропорційно до збільшення вмісту часток у КМ, а максимальні його показники (E=5,5 ГПа) у КМ спостерігали при введенні перліту (q=50 мас.ч.) або деревного вугілля (q=100 мас.ч.). При додаванні, як наповнювача, охри модуль пружності при згинанні КМ підвищується до E=4,4 ГПа (за вмісту часток q=80 мас.ч.). Надалі при збільшенні кількості добавки (q=90–100 мас.ч.) спостерігали зменшення модуля пружності до E=3,8 ГПа внаслідок надмірної кількості наповнювача у зв'язувачі і, як наслідок, недостатнього його змочування.

Крім того доведено (рис. 5), що збільшення вмісту наповнювачів призводить до монотонного зменшення показників руйнівних напружень КМ незалежно від вмісту і природи часток. Тобто, при збільшенні вмісту наповнювачів у об'ємі КМ утворюються концентратори напружень, які погіршують стійкість матеріалу в умовах впливу динамічних навантажень. Однак, слід звернути увагу, що КМ з частками перліту (при q=10–30 мас.ч.), має найвищі показники руйнівних напружень ($\sigma_{зг=}$37,3 МПа), порівняно з усіма досліджуваними матеріалами.

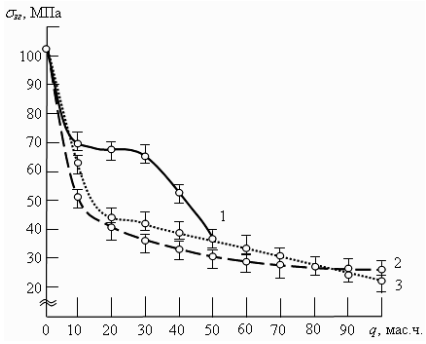

Рис. 5. Залежність руйнівних напружень КМ від вмісту наповнювачів, мас.ч: 1 – перліт; 2 – охра; 3 – деревне вугілля

Цікавим, з наукової і практичної точки зору, є виконання кореляційного аналізу між фізико-механічними властивостями і теплостійкістю розроблених матеріалів. Встановлено (рис. 6), що при збільшенні вмісту, як наповнювачів, охри і деревного вугілля, теплостійкість КМ збільшується від T=344 K (для епоксидної матриці) до максимального значення T=348–349 K (за критичного вмісту часток q=50–60 мас.ч.). Надалі показники теплостійкості знижуються. Проте необхідно відмітити, що теплостійкість КМ з частками перліту монотонно зростає до максимального вмісту даного матеріалу в олігомері (q==50 мас.ч.) і становить T=353 K. Це може позитивно впливати при використанні такого матеріалу в умовах тертя.

Отже, з наведених вище результатів дослідження можна підсумувати, що серед усіх досліджуваних КМ максимальним показниками фізико-механічних характеристик і теплостійкості у комплексі відзначаються композити з частками перліту за вмісту останнього – q=50 мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру.

Висновки

На основі результатів експериментальних досліджень можна констатувати наступне.

1. Встановлено, що для формування по-

криттів з поліпшеними адгезійними властивостями необхідно використовувати композицію на основі епоксидного олігомеру CHS-Epoxy 525 (q=100 мас.ч.), твердиків: ПЕПА (q=4 мас.ч.) і Telalit 410 (q=6 мас.ч.) та наповнювача перліту (q=50 мас.ч.). Такий композит відзначається такими властивостями: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_а$=47,5 МПа, адгезійна міцність при зсуві – τ=12,9 МПа і залишкові напруження – $\sigma_з$=1,0 МПа.

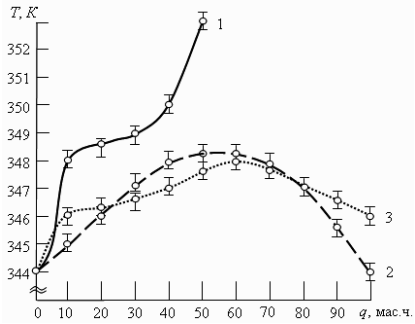

Рис. 6. Залежність теплостійкості (за Мартенсом) КМ від вмісту наповнювачів, мас.ч: 1 – перліт; 2 – охра; 3 – деревне вугілля

2. Доведено, що для формування покриттів з поліпшеними фізико-механічними властивостями і теплостійкістю необхідно використовувати композицію на основі епоксидного олігомеру CHS-Epoxy 525 (q=100 мас.ч.), твердиків: ПЕПА (q=5 мас.ч.) і Telalit 410 (q=5 мас.ч.) та наповнювача перліту (q=50 мас.ч.). Такий композит відзначається такими властивостями: модуль пружності при згинанні – E=5,5 ГПа, руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{зг}$=37,3 МПа, теплостійкість (за Мартенсом) – T=353 K.

У майбутньому планується дослідити вплив концентрації грубодисперсних наповнювачів різної фізичної природи на властивості епоксикомпозитів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Physical* regularities in cracking of nanocoating and the method for automated determination of crack network parameters / P.O. Maruschak, I.V. Konovalenko, V. Gliha, et al., // Book of Abstracts of the 19th Conf. on Materials and Technology, Slovenia, Portoroz. – 2011. – P.52.

2. *Полимерные* композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. / Ред. Берлин А.А. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.

3. *Тхір І.Г., Гуменецький Т.В.* Фізико-хімія полімерів: Навч. посібник. – Львів: вид. нац. універ. «Львівська політехніка», 2005. – 240 с.

4. *Курта С А.* Наповнювачі – синтез, властивості та використання: Навч. посіб. – Івано-Франківськ: Вид-во Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2012. – 296 с.

5. *Энциклопедический* словарь Брокгауза и Ефрона в 82 тт. и 4 доп. тт. – М.: Терра, 2001. – Т.40. – 726 с.

6. *Браїло М.В.* Дослідження впливу вмісту твердника і температури зшивання на властивості епоксидних зв'язувачів // Вісн. Житом. держ. технол. універ. Серія: Технічні науки. – 2013. – № 2. – Вип.65. – С.3-12.

Надійшла до редакції 26.12.2013