

УДК 667.64:678.026

О.О. САПРОНОВ, О.В. ЛЕЩЕНКО
Херсонська державна морська академія**ВИКОРИСТАННЯ ДИСПЕРСНИХ ДОБАВОК ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ**

Досліджено вплив наповнювачів, які є відходами від промисловості на теплофізичні властивості композитних матеріалів і захисних покриттів на їх основі. Для формування композитних матеріалів використано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20, який характеризується високою адгезійною та когезійною міцністю, незначною усадкою і технологічністю при нанесенні на поверхні технологічного устаткування. Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА, що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. Вибір дисперсних наповнювачів обумовлений наявністю на їх поверхні пор і тріщин, що викликає науковий і практичний інтерес при використанні їх як добавок у епоксидному олігомері. На основі проведених експериментальних результатів дослідження встановлено, що для формування покриттів з підвищеними показниками теплостійкості необхідно вводити частки гранульованого шлаку або окалини за вмісту $q = 60...80$ мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД- 20 і 10 мас.ч. твердника ПЕПА, позаяк теплостійкість за Мартенсом таких матеріалів становить – $T = 367...368$ К.

Ключові слова: гранульований шлак, окалина, епоксидний композит, теплостійкість

А.А. САПРОНОВ, А.В. ЛЕЩЕНКО
Херсонская государственная морская академия**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Исследовано влияние наполнителей, которые являются отходами от промышленности на теплофизические свойства композитных материалов и защитных покрытий на их основе. Для формирования композитных материалов использовано эпоксидный диановый олигомер марки ЭД-20, который характеризуется высокой адгезионной и когезионной прочностью, незначительной усадкой и технологичностью при нанесении на поверхности технологического оборудования. Для сшивания эпоксидных композиций использовано отвердитель полиэтиленполиамин ПЕПА, что позволяет отверждать материалы при комнатных температурах. Выбор дисперсных наполнителей обусловлен наличием на их поверхности пор и трещин, что вызывает научный и практический интерес при использовании их в качестве добавок для эпоксидного олигомера. На основе проведенных экспериментальных результатов исследования установлено, что для формирования покрытий с повышенными показателями теплостойкости необходимо вводить доли гранулированного шлака или окалины при содержании $q = 60...80$ мас.ч. на 100 мас.ч. олигомеры ЕД- 20 и 10 мас.ч. отвердителя ПЕПА, по сколько теплостойкость по Мартенсу таких материалов составляет – $T = 367...368$ К.

Ключевые слова: гранулированный шлак, окалина, эпоксидный композит, теплостойкость

А.А. SAPRONOV, А. V. LESHCHENKO
Kherson state Maritime Academy**USE OF DISPERSIVE ADDITIVES TO ENHANCE THERMAL PHYSICAL PROPERTIES OF POLYMERIC PROTECTIVE COATINGS**

The influence of fillers, which are waste from industry on thermophysical properties of composite materials and protective coatings on their basis, is investigated. For the formation of composite materials, an epoxy dyanoic oligomer of the mark ED-20 was used, which is characterized by high adhesion and cohesive strength, slight shrinkage and technological efficiency when applied on the surface of the technological equipment. For crosslinking of epoxy compositions, polyethylenepolyamine PEPA has been used, which allows to assert materials at room temperatures. The choice of dispersed fillers is due to the presence of pores and cracks on their surfaces, which causes scientific and practical interest when used as additives in an epoxy oligomer. Based on the experimental results of the study, it was found that for the formation of coatings with increased heat resistance, particles of granular slag or scale should be introduced at a content of $q = 60...80$ pts. wt. per 100 pts. wt. of ED-20 oligomer and 10 pts. wt. of the PEPA hardener, because the heat resistance of Martens for such materials is – $T = 367...368$ K.

Keywords: granulated slag, scale, epoxy composite, heat resistance.

Постановка проблеми

На сьогодні епоксидні діанові олігомери є одними із розповсюджених зв'язувачів, які використовують для формування захисних покриттів функціонального призначення. Загальновідомо [1-4], що їх використання обумовлено високою адгезійною міцністю до основи (метал, дерево, скло), незначною усадкою, навіть при високому відсотковому вмісті наповнювачів, широким діапазоном температур при яких відбувається процес полімеризації та рядом інших переваг. Водночас відомо [1-6], що властивості епоксидних композитів змінюються із зростанням температури. Тому, значної уваги приділяють дослідженню теплофізичних властивостей полімерів наповнених добавками різної фізико-хімічної природи та дисперсності. Безумовно, з розвитком нанотехнологій виникає можливість підвищувати властивості полімерних матеріалів за незначного вмісту нанодобавок, що пов'язано із високою активністю поверхні, обумовлену високою питомою площею (що коливається в межах від $100 \text{ м}^2/\text{г}$ до $2000 \text{ м}^2/\text{г}$), та активних груп на поверхні добавок. Слід зазначити, що важливим є не тільки активність наповнювача до зв'язувача, але і його вартість та наявність їх на території України. Тому, не втрачає своєї актуальності наповнення полімерних систем дешевими дисперсними добавками. При цьому значний інтерес становить використання наповнювачів, які є відходами від промисловості. Застосування такого підходу дозволяє не лише зменшити вартість кінцевих виробів (захисних покриттів), але й утилізувати відходи від промисловості, що дозволяє забезпечити екологічну стабільність промисловості.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Значний науковий і практичний досвід по розробці і дослідженні властивостей композитних матеріалів і покриттів на їх основі висвітлено у працях авторів [1-9]. Аналіз даних праць дозволяє констатувати, що одним із ефективних способів захисту поверхонь, деталей, механізмів технологічного устаткування від впливу зовнішніх факторів (агресивне середовище, перемінні температури, статичні і динамічні навантаження) є застосування захисних покриттів. Водночас, при експлуатації системи «захисне покриття – металева основа» необхідно забезпечувати стійкість розроблених матеріалів до впливу температурного фактору. Тому, раціональне співвідношення компонентів при формуванні захисних покриттів дозволить експлуатувати розроблені матеріали із врахуванням діапазону температур. Враховуючи вище наведене розробка і дослідження нових матеріалів із високими показниками теплофізичних властивостей є актуальним завданням сучасного полімерного матеріалознавства.

Формулювання мети дослідження

Дослідити вплив вмісту дисперсних добавок на теплофізичні властивості епоксидних композитних матеріалів.

Викладення основного матеріалу 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: $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}]_n$. 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 відходи від виробництва, а саме: частки гранульованого шлаку і окалини.

Частки гранульованого шлаку (ГШ). ГШ характеризується наступним складом, %: SiO_2 – 38,67; Al_2O_3 – 5,90; Fe_2O_3 – 0,08; FeO – 0,43; MgO – 6,70; MnO – 0,69; CaO – 44,96; S – 1,50; Fe – 0,39. Зернистість часток становить $d = 70 \dots 80$ мкм.

Частки гранульованого окалини (ОК). ОК характеризується наступним складом, %: SiO_2 – 0,803; Al_2O_3 – 0,36; Fe_2O_3 – 32,57; FeO – 64,85; MgO – 0,03; MnO – 0,44; CaO – 0,21; S – 0,031. Залізна окалина є відходом виробництва, що утворюється внаслідок прокату смуг металу з наступним охолодженням. Зернистість часток становить $d = 60 \dots 63$ мкм.

Наповнений дисперсними частками епоксидний композит, формували за такою технологією: попереднє дозування епоксидної діанової смоли ЕД-20, підігрівання смоли до температури $T = (353 \pm 2) \text{ К}$ і її витримка при цій температурі впродовж часу $\tau = (20 \pm 0,1) \text{ хв}$; дозування наповнювача і подальше його введення в епоксидний зв'язувач; гідродинамічне поєднання олігомеру ЕД-20 і наповнювача впродовж часу $\tau = (1 \pm 0,1) \text{ хв}$; ультразвукова обробка композиції впродовж часу $\tau = (1,5 \pm 0,1) \text{ хв}$; охолодження композиції до кімнатної температури впродовж часу $\tau = (60 \pm 5) \text{ хв}$; введення твердника ПЕПА і перемішування композиції впродовж часу $\tau = (5 \pm 0,1) \text{ хв}$. 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.

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 $F = 5 \pm 0,5$ МПа, внаслідок чого він деформується на задану величину ($h = 6$ мм).

Попередньо досліджували вплив часток ГШ на теплофізичні властивості КМ. Вміст наповнювача змінювали у межах $q = 10 \dots 100$ мас.ч. Вибір даних наповнювачів обумовлений процесом одержання, що дозволяє отримувати вихідні матеріали із поверхнею, що містить пори і тріщини. Тобто, такі добавки можуть взаємодіяти із епоксидним олігомером не лише за рахунок хімічної взаємодії, але й механічної, за рахунок топологічної неоднорідності їх поверхні.

Теплостійкість за Мартенсом епоксидної матриці становить $T = 341$ К, що добре узгоджується із результатами дослідження висвітлених у працях [1-4, 9]. Експериментально доведено (рис. 1), що введення часток ГШ за вмісту $q = 10 \dots 20$ мас.ч. (тут і далі за текстом вміст дисперсних часток наведено у мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20) забезпечує підвищення теплостійкості КМ відносно матриці на $\Delta T = 17$ К ($T = 343 \dots 358$ К). Можна припустити, що під впливом ультразвукового диспергування відбувається рівномірний розподіл дрібнодисперсних часток наповнювача за об'ємом з утворенням вільних радикалів у епоксидному олігомері, що забезпечує зростання теплостійкості порівняно з епоксидною матрицею.

При введенні часток ГШ за вмісту $q = 40$ мас.ч. спостерігали подальше зростання теплостійкості композитного матеріалу. Введення дисперсного наповнювача ГШ за вмісту $q = 60 \dots 80$ мас.ч. сприяє утворенню максимуму на кривій залежності теплостійкості від вмісту наповнювача ($T = 367$ К). Можна припустити, що оптимальний вміст добавки зумовлює перебіг фізико-хімічних процесів взаємодії активних центрів часток наповнювача із макромолекулами та сегментами епоксидного зв'язувача. Додатково зростає густина просторової сітки композиції, за рахунок чого відбувається максимальне ущільнення полімеру і відповідно обмежується рухливість молекул основного ланцюга. Тобто, такі полімери за рахунок введення значної кількості дисперсного наповнювача характеризуються значною жорсткістю і пружністю. При цьому забезпечення вищенаведеного дозволяє підвищити теплостійкість за Мартенсом (порівняно із епоксидною матрицею) на $\Delta T = 26$ К.

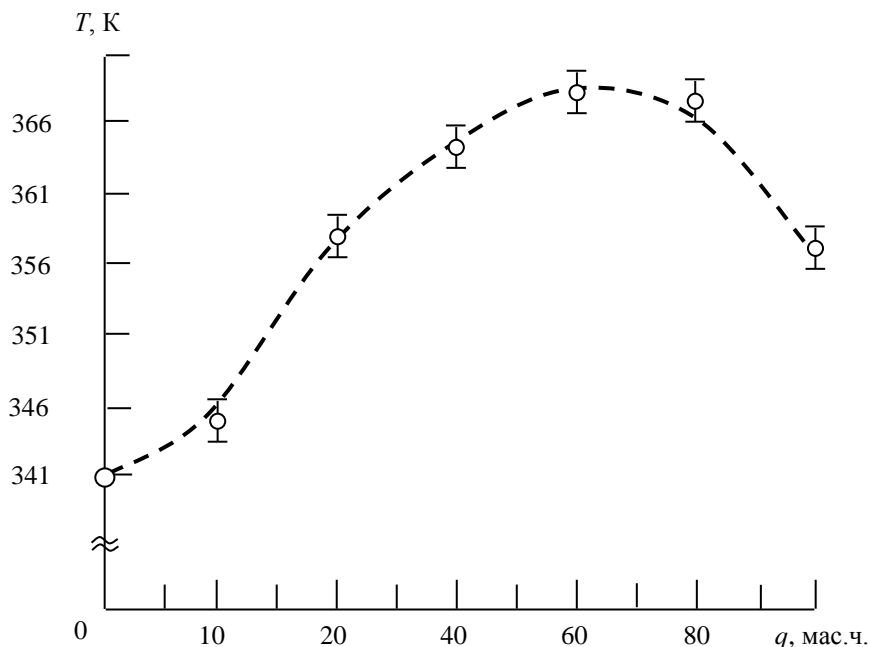


Рис. 1. Залежність теплостійкості за Мартенсом (T) від вмісту гранульованого шлаку

Додатково встановлено, що введення дисперсних часток ГШ за вмісту понад $q = 80$ мас.ч. не є раціональним, позаяк спостерігали утворення агломератів, які призводять до погіршення теплофізичних

властивостей за рахунок зменшення ступеня змочування дисперсного наповнювача олігомером та виникнення у зв'язку з цим структурної неоднорідності матеріалу.

Паралельно проводили дослідження теплофізичних властивостей КМ з наповнювачем ОК для визначення оптимального вмісту добавки у епоксидному зв'язувачі. Експериментально встановлено (рис. 2), що введення часток ОК за вмісту $q = 10 \dots 20$ мас.ч. забезпечує монотонне підвищення теплостійкості КМ на $\Delta T = 20$ К (відносно матриці). При порівнянні характеру зростання теплостійкості за Мартенсом КМ наповненого частками ГШ і ОК можна стверджувати, що незначна різниця ($\Delta T = 3$ К) досліджуваної властивості може опосередковано вказувати на різну активність часток наповнювача. Тому, актуальним є більш детальний аналіз поверхні часток із використанням сучасних методів дослідження (ІК-, ЕПР-спектральний аналіз), який заплановано провести у майбутньому.

Введення часток ОК за вмісту $q = 40 \dots 60$ мас.ч. забезпечує зростання теплостійкості за Мартенсом до $T = 362$ К. Вважали, що зростання теплостійкості свідчить про блокування рухливості кінетичних елементів полімеру в умовах впливу температури. Надалі введення часток ОК у зв'язувач в кількості $q = 80$ мас.ч. забезпечує додаткове збільшення показників теплостійкості КМ відносно епоксидної матриці. Зокрема, максимальне значення теплостійкості за Мартенсом становить $T = 368$ К. Це на $\Delta T = 1$ К є меншим відносно теплостійкості КМ із аналогічним вмістом часток ГШ.

Отже, можна припустити, що механізм підвищення теплостійкості КМ із частками ГШ і ОК обумовлений здебільшого механічним ущільненням полімеру, що приводить до обмеження рухливості молекул основного ланцюга та сегментів епоксидного зв'язувача.

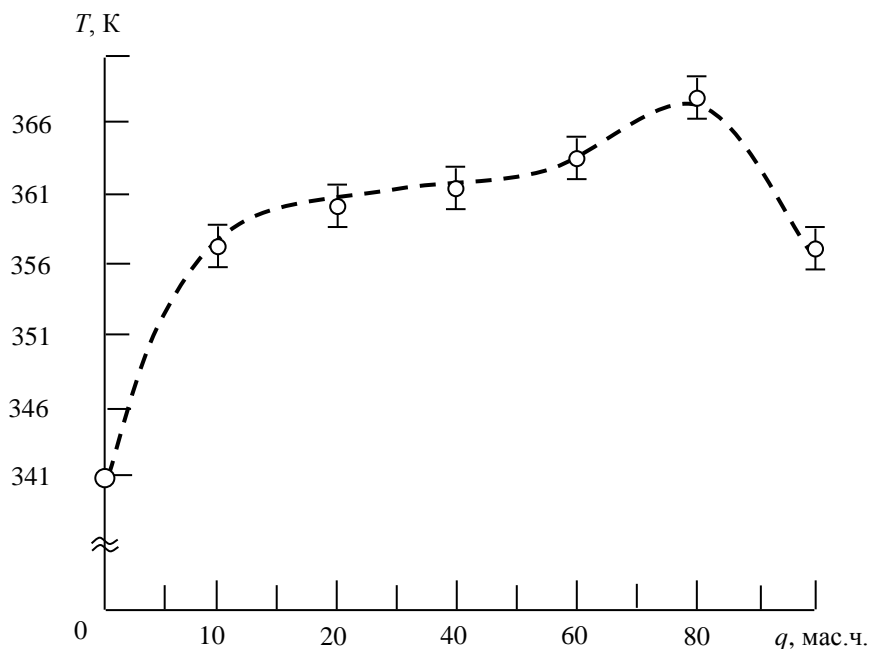


Рис. 2. Залежність теплостійкості за Мартенсом (T) від вмісту окалини

Висновки

У роботі досліджено вплив гранульованого шлаку і окалини на теплофізичні властивості епоксидних композитів. За результатами проведених теплофізичних досліджень епоксидних композитних матеріалів встановлено критичний вміст зернистих наповнювачів (63...80 мкм) для захисних покриттів з поліпшеними теплофізичними властивостями.

Виходячи з результатів дослідження можна констатувати, що для формування покриттів з підвищеними показниками теплостійкості необхідно вводити частки гранульованого шлаку або окалини за вмісту $q = 60 \dots 80$ мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20. Для таких композитних матеріалів теплостійкість за Мартенсом становить – $T = 367 \dots 368$ К.

Список використаної літератури

1. Brooker R.D. The morphology and fracture properties of thermoplastic-toughened epoxy polymers / R.D. Brooker, A.J. Kinloch, A.C. Taylor // *Journal of Adhesion*, vol. 86. - P. 726-741, 2010.
2. Браїло М.В. Дослідження впливу вмісту твердника і температури зшивання на властивості епоксидних зв'язувачі / М.В. Браїло // *Вісник Житомирського державного технологічного університету. Серія: Технічні науки.* – 2013. – №2 (65) – С. 3-12.
3. Brooker R.D. The morphology and fracture properties of thermoplastic-toughened epoxy polymers / R.D. Brooker, A.J. Kinloch, A.C. Taylor // *Journal of Adhesion.* – 2010. V. 86. – P. 726-741.
4. 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.
5. Букетов А.В. Оптимізація вмісту і природи інгредієнтів епоксидної матриці за її властивостями / А.В. Букетов, М.В. Браїло // *Вісник ХНТУ.* – 2014. – № 2. – С. 90-99.
6. Розенгарт Ю.И. Вторичные энергетические ресурсы черной металлургии и их использование // Ю.И.Розенгарт, Б.И.Якобсон, З. А. Мурадова. К.: Высшая шк., 1988. – 328 с.
7. 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.
8. Sapronov O. O. Features of structural processes in epoxy composites filled with silver carbonate on increase in temperature / O. O. Sapronov, A. V. Buketov, D. O. Zinchenko, V. M. Yatsyuk // *Composites: Mechanics, Computations, Applications. An International Journal* – 2017. – Vol. – 8(1) . – P. 47-65.
9. Букетов А.В. Епоксидні нанокompозити: монографія / А.В. Букетов, О.О. Сапронов, В.Л. Алексенко. – Херсон : ХДМА, 2015. – 184 с.