

УДК 625.855.3

В. В. ЗОЛОТАРЕВА, Ю. С. КОЧЕРГИН

Государственная организация высшего профессионального образования «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского»

ВЛИЯНИЕ НАНОПОРОШКОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Показано, что добавка нанопорошков оксидов циркония и алюминия приводит к значительному росту показателей когезионной прочности (в 1,8...2,0 раза), деформации при разрыве (в 1,2...1,3 раза) и модуля упругости (в 1,4...1,7 раза) мастик при сравнительно небольшом изменении износостойкости, адгезионной прочности и теплостойкости эпоксиполимеров. Разработаны принципы создания новых антифрикционных многослойных покрытий, в которых основную нагрузку берет на себя металл силового каркаса, а высокие антифрикционные свойства обеспечивает наноструктурное покрытие, которое может состоять из одного или нескольких слоев, несущих различную нагрузку – одни слои обладают антифрикционной стойкостью, а другие – адгезионной. Предложены эпоксидные композиции для ремонта газонефтепроводов подводных переходов с улучшенными адгезионными характеристиками и прочностью на сжатие.

полимерные нанокомпозиты, эпоксидные смолы, модуль упругости, прочность при растяжении, износостойкость, матрица, деформация при разрыве, полиоксипропилентриамин

В последнее время одним из интереснейших перспективных направлений в науке о полимерах и материаловедении является разработка принципов получения полимерных нанокомпозитов [1].

Поскольку изделия на основе эпоксидных смол (ЭС) характеризуются высокими физико-механическими, диэлектрическими и химическими свойствами и находят широкое применение в различных отраслях промышленности, они служат прекрасной матрицей для получения нанокомпозитов [2]. Показано, что при содержании в эпоксидном полимере (ЭП) 2...3 мас. ч. органоглины возрастает прочность при растяжении. Модуль упругости повышается вплоть до наполнения 10 мас. ч., а ударная вязкость наполненного органоглиной полимера увеличивается в 2...3 раза и достигает своего максимума при содержании наполнителя 1...2 мас. ч. Модуль упругости композиционного материала повышается на 20 % по сравнению с ненаполненной ЭС. Введение гибридного кремний содержащего материала приводит к повышению износостойкости и существенному снижению коэффициента трения с 0,7 до 0,3. При использовании в качестве наполнителей оксидов и сульфидов металлов установлено, что введение MoS_2 и TiO_2 приводит к уменьшению композиции в 8...10 раз, а коэффициент трения при этом изменяется незначительно.

В работе [3] показано, что углеродные нанотрубки (УНТ) в малых количествах (от 0,001 до 0,020 %) значительно повышают прочностные характеристики эпоксидного композиционного материала (прочность при изгибе и модуль упругости возрастают на 27...38 %, прочность при сдвиге на 16 %), что открывает перспективы их применения в авиационной и космической промышленности.

Предложена [4] методика оценки фрактальной размерности поверхности нанокластеров в структуре сетчатых ЭП, трактуемых как естественные нанокомпозиты. Автор [4] исходил из предположений других исследователей, которые сформулировали положение, что полимерные системы в силу особенностей своего строения всегда являются наноструктурными. При этом существуют различные трактовки такой структуры. Структура полимера представляет собой рыхлоупакованную матрицу, в которую погружены области локального порядка (кластеры). Эти кластеры можно рассматривать как наноупакованный, представляющий собой набор нескольких плотноупакованных

коллинеарных сегментов разных макромолекул с размерами до 1 нм [5]. Причем в отличие от наночастиц неорганических наполнителей нанокластеры являются поверхностными фракталами.

Наряду с армирующим действием исходные и функционализированные УНТ способны влиять на изменение физико-механических характеристик композитов за счет участия в процессе отверждения эпоксидных олигомеров и формирования структуры полимерной матрицы [6].

В последнее время большое внимание уделяется исследованию нанокompозитов и их применению на железнодорожном транспорте [7]. Разработаны принципы создания новых антифрикционных многослойных покрытий, в которых основную нагрузку берет на себя металл силового каркаса, а высокие антифрикционные свойства обеспечивает наноструктурное покрытие, которое может состоять из одного или нескольких слоев, несущих различную функциональную нагрузку – одни слои обладают антифрикционной стойкостью, а другие – адгезионной. Данные системы могут быть применены на предприятиях железнодорожного транспорта как принципиально новый смазочный материал в системе колесо-рельс для нанесения покрытия на боковую грань рельса в кривых малого радиуса. Качественно новые эксплуатационные и потребительские свойства таких изделий позволяют достичь увеличения безаварийного срока службы деталей и устройств, снижения расходов на замену вышедшего из строя оборудования и уменьшения сроков простоя оборудования.

Авторами [8] предложены эпоксидные композиции для ремонта газонефтегазопроводов подводных переходов с улучшенными адгезионными характеристиками и прочностью на сжатие. Эффект достигается за счет введения в ЭС наноразмерных частиц фуллерена и органобентонита на основе монтмориллонитовых глин.

В работе [9] дан краткий обзор новейших достижений в области нанотехнологий строительных материалов. Рассматриваются наноструктурные бетоны, в том числе с применением нанокompозитной арматуры, модифицированные наночастицами сталь, полимерные покрытия и краски, адгезивы, герметики и строительные материалы (в том числе на основе ЭС) специального назначения (полимерные композиты, связующее, стекло), обладающие высокими эксплуатационными свойствами.

Интересным направлением получения нанокompозитов является золь-гель технология для формирования частиц наполнителя на основе разных алкоксисилановых соединений. Установлено, что при содержании полисилоксановых частиц (ПСЧ) 0,5...1,5 мас. % для композитов на основе триэпоксида и 1,5...3,0 мас. % для композитов на основе диэпоксида наблюдается увеличение прочности при одноосном растяжении модуля упругости, а также адгезионной прочности клеевых соединений при равномерном отрыве. При этом более высокие физико-механические свойства имеют системы, полученные при формировании золь-гелей первичных ПСЧ в отсутствие эпоксидного олигомера. Получены композиты с высокими деформационно-прочностными и адгезионными свойствами, термостабильностью, водо-, кислото- и щелочестойкостью, которые могут быть использованы в качестве антифрикционных полимерных композитов для стальных и титановых пар трения.

Цель настоящей работы заключается в исследовании влияния нанопорошков оксидов циркония (ZrO_2) и алюминия (Al_2O_3) на физико-механические и адгезионные свойства эпоксидных полимеров.

В качестве объекта исследования была выбрана промышленная диановая смола ЭД-20. Отвердителем служил полиоксипропиленотриамин марки Т-403 производства компании Huntsman Chemicals.

В качестве нанопорошков использовали оксид алюминия, полученный плазмохимическим методом, и диоксид циркония с разной термической предысторией, отличающихся размерами частиц, удельной поверхностью и фазовым составом (табл. 1). Получение нанопорошков ZrO_2 осуществляли методом осаждения гидроксида из раствора азотнокислой соли водным раствором аммиака. Осадок многократно промывали для удаления побочных продуктов реакции. В этом состоянии и после сушки гидроксид циркония имел аморфную структуру. С целью получения частиц разных размеров проводилось прокалывание в печи СНОЛ при 500 и 700 °С. Размеры частиц ($D_{ска}$) определяли методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Удельную поверхность ($S_{вет}$) определяли по методу адсорбции азота, основанному на уравнении БЭТ.

Отверждение композиций проводили по режимам I (22 °С / 240 ч) и II (22 °С / 24 ч + 120 °С / 3 ч).

Адгезию клеевых соединений образцов (Ст. 3) при сдвиге (τ_b) и отрыве ($\sigma_{отр}$) определяли по ГОСТ 14759-69 и 14760-69 соответственно. Предел текучести ($\sigma_{сж}^T$) и разрушающее напряжение ($\sigma_{сж}^P$) при сжатии измеряли по ГОСТ 4651-82.

Показатель истирания (I) определяли по ГОСТ 11012-69. Сущность метода заключается в определении уменьшения объема образца в кубических миллиметрах в результате истирания (износа)

Таблица 1 – Размеры и фазовый состав нанопорошков

Химический состав	Температура прокаливания, °С	D_{sca}^1 , нм	$S_{вет}^2$, м ² /г	Фазовый состав (тетрагональная фаза/моноклинная фаза), %
ZrO ₂	500	9,1	60	23/77
	700	23,2	31	9/91
Al ₂ O ₃	–	10±300	–	γ-фаза

Примечание:

¹ размер частиц определяли методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии, D_{sca} – область когерентного рассеяния рентгеновских лучей;

² удельная поверхность определялась по методу БЭТ.

на 1 м пути истирания шлифовальной шкуркой. Испытания проводили на машине типа APGI (производство ФРГ). Нагрузка на образец составляла 1 кг, длина пути истирания образца – 10 м (25 оборотов цилиндра машины).

Пределные механические свойства при одноосном растяжении измеряли на динамометре Поляни. Модуль упругости (E) рассчитывали по наклону начального участка кривой напряжение – деформация (σ – ϵ). Мерой работы разрушения (A_p) служила площадь под кривой σ – ϵ . Объекты исследования деформационно-прочностных свойств представляли собой пленки толщиной ~ 100 мкм, полученные при отверждении композиций между двумя полированными поверхностями металлических плит, покрытых тонким слоем антиадгезива.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В табл. 2 и 3 приведены результаты исследования влияния нанопорошков с разной температурой прокаливания ($T_{пр}$) на свойства ЭП. Видно, что при увеличении $T_{пр}$ вводимого порошка с 500 до 700 °С наблюдается значительное уменьшение параметров σ_p , ϵ_p , E и A_p . В то же время величины $\sigma_{сж}^T$, τ_v и I изменяются незначительно.

Таблица 2 – Свойства ЭП от типа нанопорошка и температуры прокаливания

Химический состав нанопорошка ¹	Температура прокаливания, °С	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E, ГПа	A_p , кДж/м ²	$\sigma_{сж}^T$, МПа	$\sigma_{сж}^P$, МПа
ZrO ₂	500	$\frac{70,8^2}{105,8}$	$\frac{6,5}{5,7}$	$\frac{1,41}{2,03}$	$\frac{3,72}{4,84}$	$\frac{-}{81}$	$\frac{-}{136}$
	700	$\frac{30,3}{33,5}$	$\frac{2,3}{3,0}$	$\frac{1,15}{1,20}$	$\frac{0,56}{0,81}$	$\frac{-}{83}$	$\frac{-}{163}$
Al ₂ O ₃	–	$\frac{76,1}{105,3}$	$\frac{4,8}{3,6}$	$\frac{1,59}{2,18}$	$\frac{2,92}{3,03}$	$\frac{-}{76}$	$\frac{-}{149}$

Примечание:

¹ содержание 5 мас. ч. на 100 мас. ч. ЭП;

² числитель – образцы отверждены по режиму I, знаменатель – по режиму II.

Таблица 3 – Зависимость адгезионной прочности и истирания ЭП от типа нанопорошка и температуры прокаливания

Химический состав нанопорошка ¹	Температура прокаливания, °С	τ_v , МПа	I, мм ³ /м	ρ , кг/м ³	$I^* = (I \cdot \rho) 10^{-6}$, кг/м
ZrO ₂	500	$\frac{21,8^2}{25,9}$	$\frac{15,2}{8,7}$	$\frac{1\ 184,2}{1\ 195,4}$	$\frac{18,0}{10,4}$
	700	$\frac{22,4}{23,8}$	$\frac{14,8}{11,7}$	$\frac{1\ 202,7}{1\ 188,0}$	$\frac{17,8}{13,9}$
Al ₂ O ₃	–	$\frac{23,3}{24,1}$	$\frac{11,1}{11,7}$	$\frac{1\ 171,2}{1\ 198,2}$	$\frac{13,0}{13,3}$

Примечание:

¹ содержание 5 мас. ч. на 100 мас. ч. ЭП;

² числитель – образцы отверждены по режиму I, знаменатель – по режиму II.

Сопоставление данных, приведенных в табл. 1–3, позволяет заключить, что более высокие значения прочностных характеристик, модуля упругости, работы разрушения и стойкости к истиранию при использовании нанопорошков, полученных при температуре прокаливания 500 °С, очевидно, могут быть связаны как с меньшим размером частиц (табл. 1), так и (что более вероятно) большей их удельной поверхностью, по сравнению с порошками, полученными при 700 °С.

Как следует из рис. 1 и 2, зависимости деформационно-прочностных свойств от концентрации (С) нанопорошков имеют экстремальный характер. При этом положение и величина максимумов зависят от химической природы наполнителя и термической предыстории.

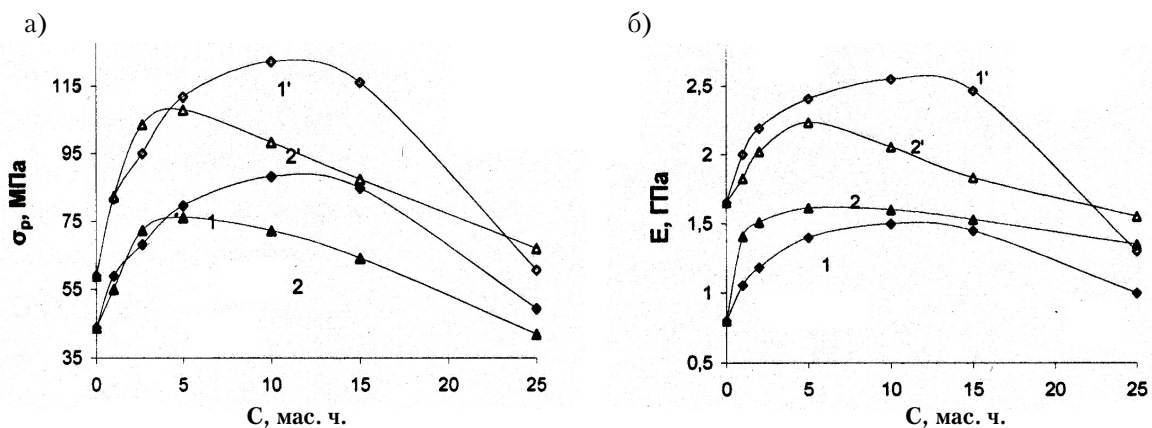


Рисунок 1 – Зависимость σ_p (а) и E (б) от концентрации ZrO_2 , прокаленного при 500 °С (1, 1') и Al_2O_3 (2, 2'). Образцы отверждены по режимам: I (1, 2) и II (1', 2').

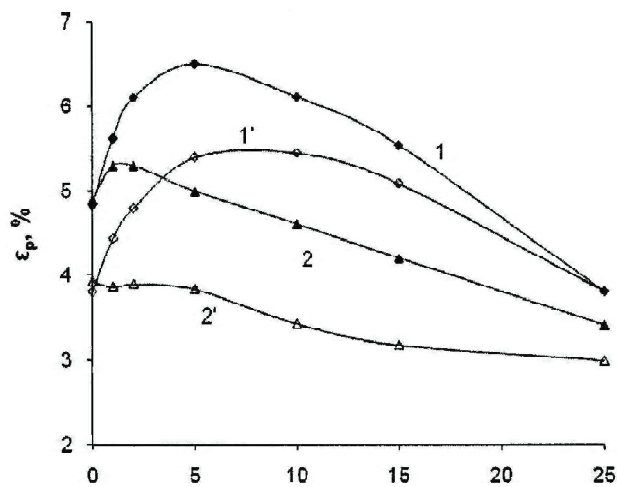


Рисунок 2 – Зависимость ϵ_p от концентрации ZrO_2 (1, 1') и Al_2O_3 (2, 2'). Образцы отверждены по режимам: I (1, 2) и II (1', 2')

Если для ZrO_2 максимумы прочности и жесткости (рис. 1) проявляются при содержании наполнителя ~ 12 мас. ч., то для Al_2O_3 – при ~5 мас. ч. Абсолютные значения σ_p выше для ZrO_2 как для образцов, отвержденных без подвода тепла извне (режим I), так и для термообработанных (режим II) образцов.

При этом значения σ_p в точке максимума превосходят величину прочности базового (не содержащего наполнителя) образца более чем в 2 раза при наполнении ZrO_2 и в ~ 1,8 раза при наполнении Al_2O_3 .

Деформация при разрыве ϵ_p (рис. 2) при наполнении ZrO_2 возрастает в ~ 1,3 раза в области максимума, а затем при увеличении концентрации наполнителя снижается до значений, близких к величине ϵ_p базового образца. В случае введения Al_2O_3 для образцов, отвержденных по режиму I, после образования слабо выраженного максимума при содержании наполнителя 1–2 мас. ч. наблюдается

монотонное снижение ϵ_p . Для образцов, подвергнутых термообработке (режим II), максимум вырождается, а уменьшение ϵ_p происходит с разными скоростями: при $0 < C < 5$ мас. ч. и при $C > 15$ мас. ч. снижение очень малое, а в интервале $5 < C < 15$ мас.ч. величина деформации при разрыве убывает достаточно быстро. Такое различное влияние нанопорошков на деформационную способность может быть, в частности, объяснено следующим образом. Как известно [10], наночастицы проявляют тенденцию к образованию агрегатов с размерами до 300 нм и даже агломератов с размерами до 3 000 нм. Структура агрегата с сильно связанными наночастицами при деформации допускает их поворот и скольжение, на что расходуется энергия развивающейся трещины, обуславливая тем самым повышение пластичности материала. Большое значение при этом имеют количество и распределение агрегатов на пути продвигающейся трещины. Трещина быстро продвигается, когда агрегатов мало. Если же агрегатов больше определенного числа, то они начинают работать как множество преград для продвижения трещины, т. е. реализуется определенный упрочняющий эффект. Исходя из этого механизма и учитывая характер наблюдаемых на рис. 2 зависимостей $\epsilon_p - C$, можно предположить, что наночастицы ZrO_2 связаны в агрегатах намного прочнее, чем Al_2O_3 .

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о весьма сложном характере влияния нанопорошков ZrO_2 и Al_2O_3 на комплекс механических и триботехнических свойств эпоксидных полимеров. Наполнение нанопорошками способствует существенному увеличению прочности при растяжении (в 1,8...2,0 раза), при сжатии (в 1,2...1,5 раза) и модуля упругости (в 1,4...1,7 раза) эпоксидных полимеров. Показано, что зависимость деформации при разрыве от концентрации нанопорошков имеет экстремальный характер, причем значение ϵ_p в максимуме на 30 % выше, чем у базового образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перспективные разработки ВИАМ в области наноматериалов и нанотехнологий [Текст] / Е. Б. Чабина, Г. А. Морозов, А. Н. Луценко, С. Ю. Скрипачев // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2012. – № 6. – С. 9–15.
2. Кузьев, И. М. Основные направления развития науки и техники в области полимерных нанокompозитов и нанотехнологий на современном этапе [Текст] / И. М. Кузьев, В. И. Сытар, О. С. Кабат // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 4. – С. 126–130.
3. Хозин, В. Г. Усиление эпоксидных полимеров [Текст] / В. Г. Хозин. – Казань : Изд-во ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.
4. Промышленные полимерные композиционные материалы [Текст] : Пер. с англ. / Под ред. П. Г. Бабаевского. – М. : Химия, 1980. – 472 с.
5. Козлов, Г. В. Кластерная модель аморфного состояния полимеров [Текст] / Г. В. Козлов, В. У. Новиков // Успехи физических наук. – 2001. – Т. 171, № 7. – С. 717–764.
6. О механизме усиления эпоксидных смол углеродными нанотрубками [Текст] / А. В. Богатов, С. В. Кондрашов, И. А. Мансурова [и др.] // Все материалы – энциклопедический справочник. – 2012. – № 4. – С. 7–11.
7. Колесников, В. И. Повышение износостойкости металлополимерной трибосистемы с использованием нанотехнологий [Текст] / В. И. Колесников // Транспорт России: становление, развитие, перспективы : Материалы научно-практической конференции. – М. : МИИЕ, 2009. – № 5. – С. VII–5–VII–11.
8. Золотарева, В. В. Исследование эпоксидно-каучуковых композиций, отвержденных полиоксипропилентриамином [Текст] / В. В. Золотарева, Т. А. Кулик, Ю. С. Кочергин // Полимерные материалы на основе эпоксидных смол, фенольных и других олигомеров. Получение, свойства, применение: Сборник научных трудов УкрГосНИИпластмасс // Под ред. д. т. н., проф. Ю. С. Кочергина. – Донецк : ООО «Друк-ИНФО». – 2005. – С. 150–154.
9. Фиговский, О. Л. Успехи применения нанотехнологий в строительных материалах [Текст] / О. Л. Фиговский, Д. А. Бейлин, А. Н. Пономарев // Нанотехнологии в строительстве. – 2012. – № 3. – С. 6–21.
10. Белошенко, В. А. Эффект памяти формы в полимерах и его применение [Текст] / В. А. Белошенко, В. Н. Варюхин. – Киев : Наук. думка, 2005. – 192 с.

Получено 18.12.2015

В. В. ЗОЛОТАРЬОВА, Ю. С. КОЧЕРГІН
ВПЛИВ НАНОПОРОШКІВ НА МЕХАНІЧНІ ТА АДГЕЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ
ЕПОКСИДНИХ ПОЛІМЕРІВ

Державна організація вищої професійної освіти «Донецький національний університет економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського»

Показано, що добавка нанопорошків оксидів цирконію та алюмінію призводить до значного зростання показників когезійної міцності (в 1,8...2,0 рази), деформації при розриві (у 1,2...1,3 разу) і модуля пружності (в 1,4...1,7 разу) мастики при порівняно невеликій зміні зносостійкості, адгезійної міцності і теплостійкості епоксиполімерів. Розроблено принципи створення нових антифрикційних багат шарових покриттів, в яких основне навантаження бере на себе метал силового каркаса, а високі антифрикційні властивості забезпечує наноструктурне покриття, яке може складатися з одного або декількох шарів, що несуть різне навантаження – одні шари мають антифрикційну стійкість, а інші – адгезійну. Запропоновано епоксидні композиції для ремонту газонафто трубопроводів підводних переходів з полішеними адгезійними характеристиками і міцністю на стиск.

полімерні нанокомпозити, епоксидні смоли, модуль пружності, міцність при розтягуванні, зносостійкість, матриця, деформація при розриві, поліоксипропілентріамін

VIKTORIYA ZOLOTAREVA, YURIY KOCHERGIN
EFFECT OF NANOPOWDERS TO MECHANICAL AND ADHESIVE
PROPERTIES OF EPOXY POLYMERS

State Organization of Higher Education «Tugan-Baranovsky Donetsk National University of Economics and Trade»

It is shown that the addition of nanopowders oxides of zirconium and aluminum leads to significant growth of the indicators of the cohesive strength (1.8...2.0 times), deformation at rupture (1.2...1.3 times) and the modulus of elasticity (in 1.4 of 1.7 times) polymer with a relatively small change of wear resistance, adhesion strength and heat resistance of epoxy polymers. The principles of creating new antifriction multilayer coatings in which the basic load assumes the metal power skeleton, and the high frictional properties provides nanostructured coating, which may consist of one or several layers bearing different load – some layers have an anti-friction resistance and others – Adhesion. Epoxy compositions are proposed for repairs gas and oil pipe line underwater crossings with improved adhesion properties and compressive strength.

polymer nanocomposites, epoxy resin, elastic modulus, tensile strength, wear resistance of the matrix, the deformation at rupture, polyoxypropylenetriamine

Золотарьова Вікторія Володимирівна – кандидат технічних наук, доцент кафедри товарознавства та експертизи непродовольчих товарів Державної організації вищої професійної освіти «Донецький національний університет економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського». Наукові інтереси: товарознавство пластичних мас.

Кочергін Юрій Сергійович – доктор технічних наук, професор кафедри товарознавства та експертизи непродовольчих товарів Державної організації вищої професійної освіти «Донецький національний університет економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського». Наукові інтереси: технологія полімерних композиційних матеріалів.

Золотарева Виктория Владимировна – кандидат технических наук, доцент кафедры товароведения и экспертизы непродовольственных товаров Государственной организации высшего профессионального образования «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского». Научные интересы: товароведение пластических масс.

Кочергин Юрий Сергеевич – доктор технических наук, профессор кафедры товароведения и экспертизы непродовольственных товаров Государственной организации высшего профессионального образования «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского». Научные интересы: технология полимерных композиционных материалов.

Zolotarova Viktoriya – Ph.D. (Eng.), Associate Professor, Commodity Research and Expertise of Non Foodstuff Department, State Organization of Higher Education «Tugan-Baranovsky Donetsk National University of Economics and Trade». Scientific interests: commodity research of plastic the masses.

Kochergin Yuriy – D.Sc. (Eng), Professor, Commodity Research and Expertise of Non Foodstuff Department, State Organization of Higher Education «Tugan-Baranovsky Donetsk National University of Economics and Trade». Scientific interests: technology of polymeric composition materials.