

Дослідження фізико-механічних та теплофізичних властивостей епоксикомпозитів із двокомпонентним бідисперсним наповнювачем

А. В. Букетов¹, О. О. Сапронов, М. В. Браїло

Херсонська державна морська академія, Херсон, Україна

¹ buketov@tstu.edu.ua

Досліджено вплив двокомпонентного бідисперсного наповнювача на фізико-механічні і теплофізичні властивості епоксикомпозитів. Розроблено покриття з вмістом оксиду алюмінію (60 мас. ч) і бору кристалічного (40 мас. ч) на 100 мас. ч епоксидного олігомеру ЕД-20 та 10 мас. ч твердника (поліетиленполіамін) із покращеними експлуатаційними характеристиками. Достовірність отриманих результатів підтверджується сучасними методами досліджень, тобто термогравіметричним і диференціально-термічним аналізом цих матеріалів.

Ключові слова: двокомпонентний бідисперсний наповнювач, епоксикомпозит, термогравіметричний і диференціально-термічний аналіз.

Постановка задачі. Дослідження і подальше використання нових полімерних композитних матеріалів (КМ) із підвищеними експлуатаційними характеристиками для захисту поверхні деталей машин і механізмів технологічного устаткування є перспективним на сьогодні. Водночас слід зазначити, що проблема модифікації епоксидних олігомерів не втрачає своєї актуальності, оскільки вони знайшли широке застосування в різних галузях промисловості, зокрема в суднобудуванні. Епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 найчастіше використовується разом із додатками: наповнювачами, розчинниками, пластифікаторами, модифікаторами, каталізаторами та ін. Відомо, що на даний час вплив дисперсних і волокнистих наповнювачів на властивості композитів та покриттів на їх основі вивчений достатньо, але інформації про вплив двокомпонентних бідисперсних наповнювачів на властивості КМ недостатньо [1].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Використання епоксидної діанової смоли ЕД-20 як зв'язувача для захисних покриттів зумовлено високою адгезійною і когезійною міцністю, незначною усадкою і технологічністю при нанесенні на поверхні складного профілю. Установлено [2], що з введенням частинок різної хімічної природи, дисперсності і конфігурації в епоксидну матрицю підвищуються експлуатаційні та антикорозійні характеристики. Однак у літературних джерелах відсутня інформація про дослідження тепло- та термостійкості епоксикомпозитів, наповнених двокомпонентними бідисперсними частинками. Тому експериментальні дослідження фізико-механічних і теплофізичних властивостей епоксикомпозитів і покриттів на їх основі мають значний теоретичний і практичний інтерес, оскільки дають можливість не тільки розширити область застосування покриттів, але й прогнозувати комплекс їх властивостей.

Мета роботи – дослідити вплив двокомпонентного бідисперсного наповнювача на фізико-механічні і теплофізичні властивості епоксикомпозитів.

Матеріали та методика дослідження. Як основний компонент для зв'язувача при формуванні КМ вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). Для зшивання епоксикомпозитів використовується твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє тверднути матеріалам за кімнатних температур. Відомо [1], що ПЕПА є низькомолекулярною речовиною, яка складається з таких взаємозв'язаних компонентів: $[-CH_2 - CH_2 - NH-]_n$. Для зшивання

КМ вводили твердник у композицію при стехіометричному співвідношенні компонентів ЕД-20: ПЕПА – 100: 10 мас. ч.

Як наповнювачі при формуванні КМ використовували частинки оксиду алюмінію (Al_2O_3) з дисперсністю 63 мкм і бору кристалічного (БК) з дисперсністю 8...12 мкм.

Епоксидний композит формували за такою технологією: попереднє дозування епоксидної діанової смоли ЕД-20, підігрівання її до температури $T = 353 \pm 2$ К і витримка за даної температури протягом $\tau = 20,0 \pm 0,1$ хв; дозування інгредієнтів і подальше введення їх в епоксидний зв'язувач; гідродинамічне суміщення олігомеру ЕД-20 і бідисперсних наповнювачів протягом $\tau = 1,0 \pm 0,1$ хв; ультразвукова обробка композиції протягом $\tau = 1,5 \pm 0,1$ хв; охолодження композиції до кімнатної температури протягом $\tau = 60 \pm 5$ хв; введення твердника ПЕПА і перемішування композиції протягом $\tau = 5,0 \pm 0,1$ хв. Далі затверджували КМ за експериментально встановленим режимом: формування зразків і їх витримка протягом $\tau = 12,0 \pm 0,1$ годин за температури $T = 293 \pm 2$ К; нагрівання зі швидкістю $v = 3$ К/хв до температури $T = 393 \pm 2$ К; витримка протягом $\tau = 2,0 \pm 0,05$ годин; повільне охолодження до температури $T = 293 \pm 2$ К. Із метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували протягом $\tau = 24$ годин на повітрі за температури $T = 293 \pm 2$ К з наступним проведенням експериментальних випробувань.

У роботі досліджували такі властивості КМ: фізико-механічні (руйнівне напруження і модуль пружності при згині, ударна в'язкість) та теплофізичні (теплостійкість (за Мартенсом), температурний коефіцієнт лінійного розширення, термостійкість).

Руйнівне напруження σ_{zg} і модуль пружності E при згині визначали згідно з ГОСТ 4648-71 і 9550-81 відповідно на зразках довжиною $l = 120 \pm 2$ мм, шириною $b = 15,0 \pm 0,5$ мм і висотою $h = 10,0 \pm 0,5$ мм.

Ударну в'язкість визначали на зразках Шарпі розміром $63,5 \times 12,7 \times 12,7$ мм відповідно до ГОСТ 4647-80 на маятниковому копрі МК-30 за температури $T = 298 \pm 2$ К і відносній вологості $d = 50 \pm 5\%$.

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

Температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) α зразків розраховували за кривою залежності відносної деформації від температури, апроксимуючи цю залежність експоненціальною функцією. Відносну деформацію визначали за зміною довжини зразка розміром $65 \times 7 \times 7$ мм при підвищенні температури у стаціонарних умовах (ГОСТ 15173-70). Непаралельність шліфованих торців складала не більше 0,02 мм. Перед дослідженням заміряли довжину зразка з точністю $\pm 0,01$ мм. Швидкість підвищення температури становила 2 К/хв.

Вплив природи зв'язувача і двокомпонентного бідисперсного наповнювача на термічні перетворення композитів досліджували з використанням термогравіметричного (ТГА) і диференціально-термічного (ДТА) аналізу за допомогою дериватографа Thermoscan-2. Дослідження проводили у температурному діапазоні $T = 298...773$ К з використанням кварцових тиглів для зразків об'ємом $V = 0,5$ см³. Під час дослідження швидкість підвищення температури становила $v = 10$ К/хв, при цьому як еталонну речовину використовували Al_2O_3 ($m = 0,5$ г), маса досліджуваного зразка $m = 0,3$ г. Похибка визначення температури становила $\Delta T = \pm 1$ К, точність визначення теплових ефектів і зміни ваги зразка – відповідно 3 Дж/г і $\Delta m = 0,02$ г.

Результати досліджень та їх обговорення. Вміст основного і додаткового наповнювачів при формуванні КМ вибирали на основі попередніх результатів постановки активного експерименту, а саме: з використанням ортогонального центрального композиційного планування (ОЦКП). При цьому було встановлено оптимальний

Фізико-механічні властивості КМ

Вміст наповнювача q , мас. ч		$\sigma_{зг}$, МПа	E , ГПа	a , кДж/м ²
Основний (Al ₂ O ₃)	Додатковий (БК)			
–	–	48,0	2,9	6,8
80	30	52,5	7,6	8,3
70	35	50,4	7,5	7,8
60	40	53,2	8,0	8,6

вміст наповнювачів різної дисперсності для формування трьох КМ із покращеними фізико-механічними властивостями (табл. 1).

На основі проведених експериментальних досліджень встановлено оптимальний вміст двокомпонентного бідисперсного наповнювача для формування КМ із максимальними значеннями фізико-механічних властивостей. Даний композит, що містить частинки основного наповнювача Al₂O₃ (63 мкм) – 60 мас. ч і додаткового наповнювача БК (8...12 мкм) – 40 мас. ч на 100 мас. ч епоксидного олігомера ЕД-20, характеризується такими властивостями: руйнівне напруження при згині $\sigma_{зг} = 53,2$ МПа; модуль пружності при згині $E = 8,0$ ГПа; ударна в'язкість $a = 8,6$ кДж/м². Отже, можна припустити, що за оптимального вмісту двокомпонентного бідисперсного наповнювача інтенсифікуються процеси міжфазової взаємодії компонентів системи зв'язувач–бідисперсний наповнювач, внаслідок чого формується КМ із поліпшеними властивостями [3, 4]. У цьому випадку введення частинок, що мають різну фізичну природу і дисперсність, за критичного вмісту зумовлює формування матеріалів зі значною густиною просторової сітки, що водночас призводить до підвищення показників когезійної міцності композитів.

Для більш детального аналізу процесів структуроутворення і відповідно поведінки композитів під впливом теплового поля досліджували ТКЛР матеріалів. На основі дилатометричних кривих залежності деформації від температури розраховували ТКЛР КМ у різному температурному діапазоні (рис. 1). Результати розрахунку ТКЛР композитів за таких умов наведено у табл. 2. Встановлено, що ТКЛР матеріалів збільшується зі зростанням температури. Слід зазначити, що найменший показник ТКЛР ($\alpha = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) в області лінійного розширення при $\Delta T = 303...473$ К встановлено для КМ із вмістом частинок Al₂O₃ (60 мас. ч) і БК (40 мас. ч). Можна припустити, що в КМ з оптимальним вмістом двокомпонентного бідисперсного наповнювача відбувається активація фізико-хімічних процесів на межі поділу фаз зв'язувач–наповнювач, внаслідок чого формується матеріал із меншим ступенем золь-фракції, а, отже, і покращеними не тільки фізико-механічними, а й теплофізичними властивостями.

При аналізі дилатометричних кривих (рис. 1) додатково встановлено, що під час термічного нагрівання відбувається усадка матеріалів ΔV , значення якої наведено в табл. 3. Окрім того, в результаті експериментальних досліджень встановлено температуру склування T_c КМ (табл. 3). Доведено, що серед усіх досліджуваних матеріалів КМ, наповнений частинками Al₂O₃ (60 мас. ч) + БК (40 мас. ч), характеризується максимальним значенням температури склування T_c (372 К). Отримані результати корелюють зі значеннями показників теплостійкості матеріалів T , які також для даного композиту є найвищими (табл. 3).

При використанні КМ і захисних покриттів на епоксидній основі необхідно передбачати зміну їх властивостей в різних експлуатаційних умовах. Особливу увагу

Т а б л и ц я 2

Температурний коефіцієнт лінійного розширення КМ за різних значень ΔT

Вміст наповнювача q , мас. ч		$\alpha \cdot 10^{-5}$, K^{-1} , при ΔT , К			
Основний (Al_2O_3)	Додатковий (БК)	303...323	303...373	303...423	303...473
–	–	6,3	6,8	9,9	10,9
80	30	3,1	3,4	5,6	6,9
70	35	3,9	3,8	5,9	7,4
60	40	3,2	3,6	5,4	6,5

Т а б л и ц я 3

Теплофізичні властивості КМ

Характеристика	Вміст основного і додаткового наповнювача ($q_1 + q_2$), мас. ч			
	Матриця	Al_2O_3 (80) + БК (30)	Al_2O_3 (70) + БК (35)	Al_2O_3 (60) + БК (40)
T , К	341	352	350	353
T_c , К	327	362	355	372
$\Delta V \cdot 10^{-9}$, m^3	0,32	0,47	0,46	0,47

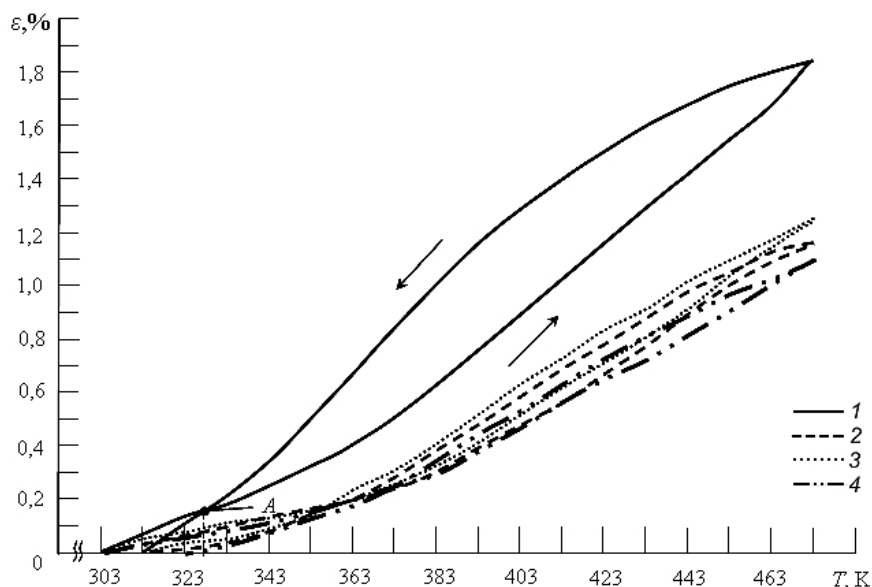
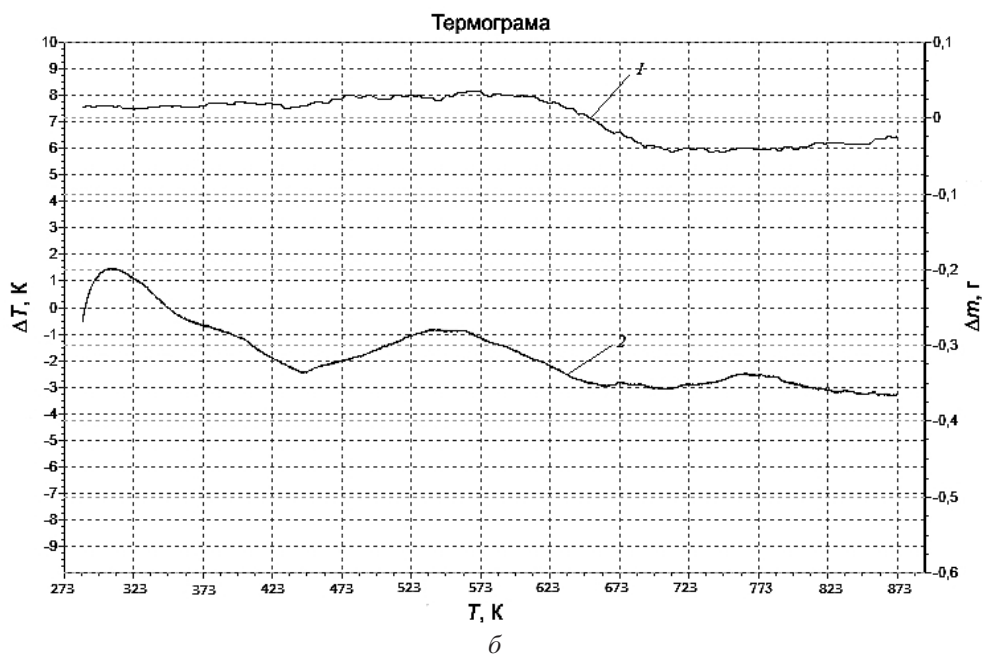
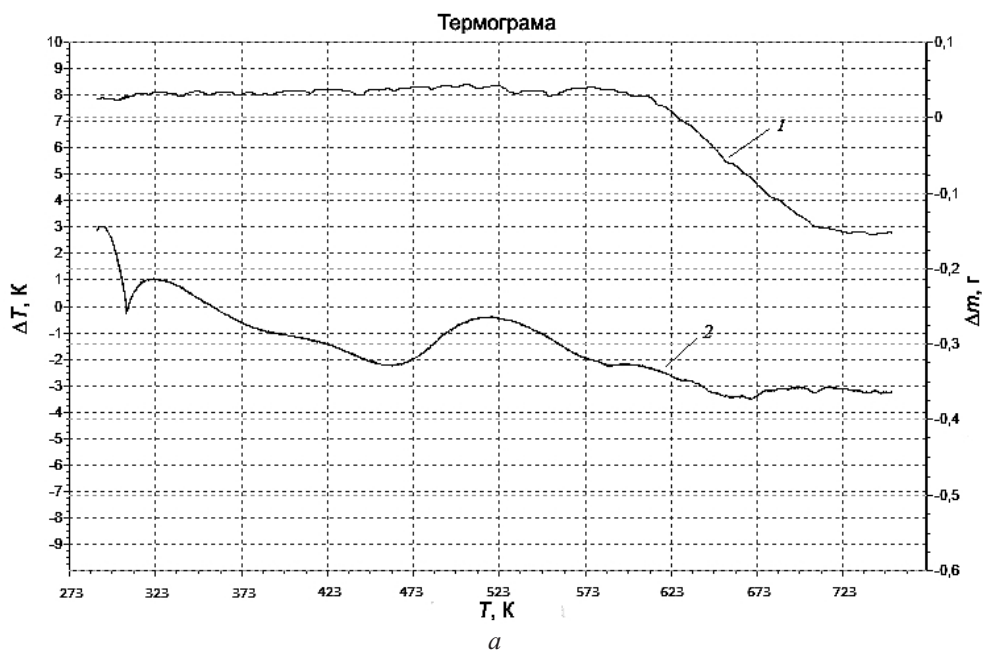


Рис. 1. Дилатометричні криві з різним вмістом двокомпонентного бідисперсного наповнювача ($q_1 + q_2$), мас. ч: 1 – матриця; 2 – Al_2O_3 (80) + БК (30); 3 – Al_2O_3 (70) + БК (35); 4 – Al_2O_3 (60) + БК (40); А – температура склування матеріалу (T_c).

при цьому приділяють термостійкості КМ [5, 6]. Тому було проведено додаткові дослідження поведінки матеріалів за підвищених температур та ТГА і ДТА (рис. 2).

У результаті ТГА встановлено відсутність втрати маси матеріалів у температурному діапазоні $\Delta T = 303...573$ К відносно еталону (Al_2O_3) – рис. 2. Це опосередковано свідчить про незначний вміст золь-фракції та вологи у досліджуваних КМ.

Також встановлено, що у даному температурному інтервалі не відбувається деструкція досліджуваних КМ при нагріванні. Слід зазначити, що на основі ТГА-кривої за рахунок втрати маси зразка відносно еталону можна визначити температуру, за якої відбувається початок деструкції. У нашому випадку для епоксидної матриці початок деструкції встановлено за температури $T_0 = 593$ К, закінчення – за $T_K = 723$ К. Відносна втрата маси ε_m для досліджуваного матеріалу складає 60%. При дослідженні КМ з бідисперсним наповнювачем початок деструкції встановлено за $T_0 = 594 \dots 599$ К, закінчення – за $T_K = 723 \dots 733$ К. Відносна втрата маси для усіх зразків КМ сягає 22,6...26,3% (табл. 4).



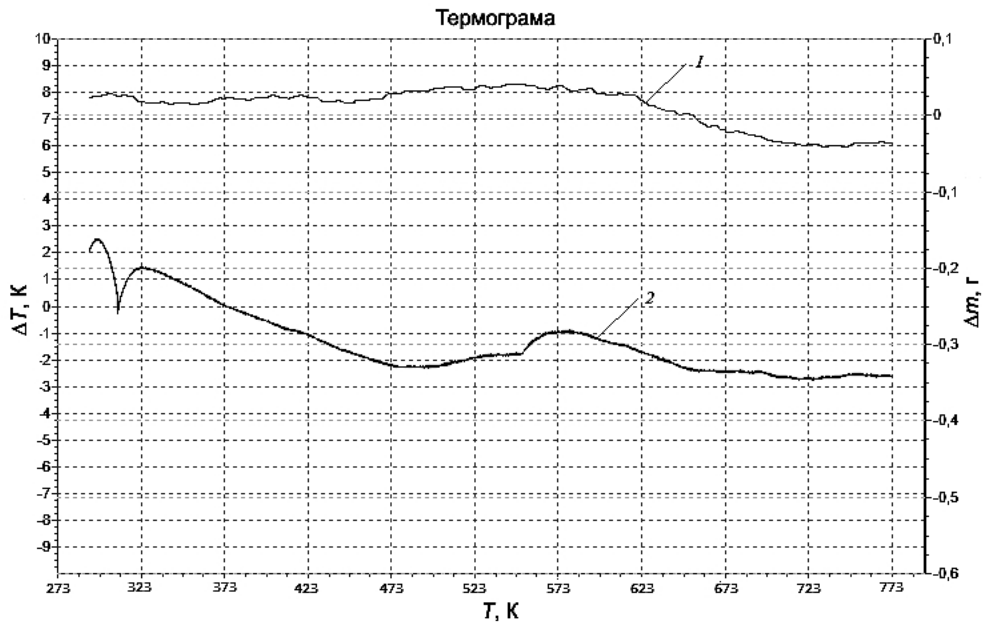
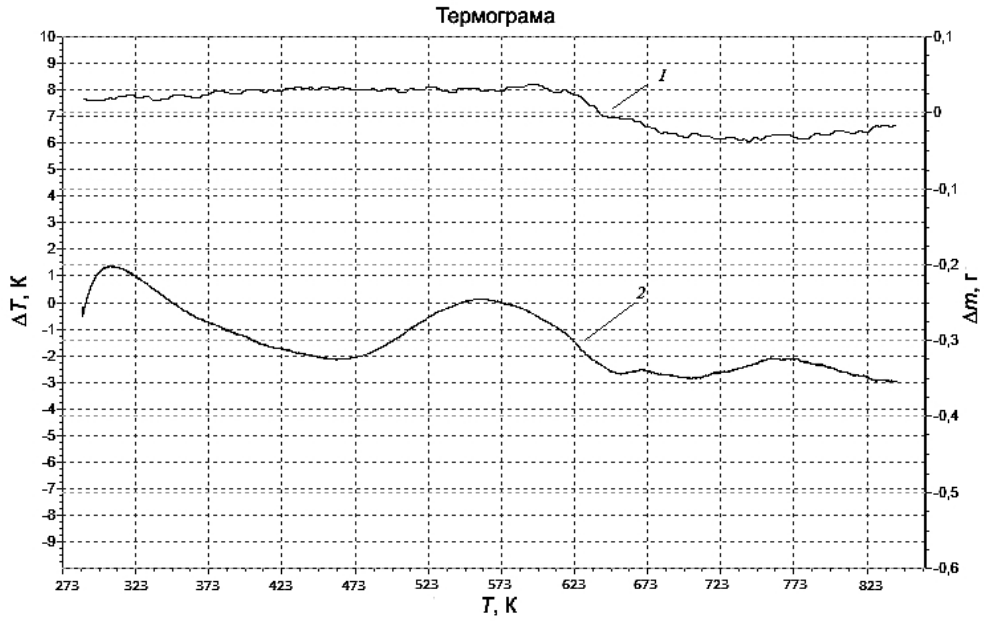


Рис. 2. Результати ТГА (1) і ДТА (2) для КМ із вмістом частинок, мас. ч: а – матриця (контрольний зразок); б – Al_2O_3 (80) + БК (30); в – Al_2O_3 (70) + БК (35); г – Al_2O_3 (60) + БК (40).

Слід зазначити, що розташування ТГА-кривої у температурному інтервалі $\Delta T = 743 \dots 873$ К свідчить про вплив на деструкцію зразків введеного у зв'язувач наповнювача. Тобто можна припустити, що введення у зв'язувач оптимального вмісту двокомпонентного бідисперсного наповнювача (у нашому випадку Al_2O_3 (60 мас. ч) + БК (40 мас. ч)) забезпечує збільшення густини просторової сітки. Це приводить до

її ущільнення, що надалі зумовлює зниження сегментальної рухливості епоксидного олігомеру. У свою чергу, це сприяє гальмуванню деструкційних процесів і водночас збільшенню термостійкості досліджуваного матеріалу (табл. 4).

На ДТА-кривій, отриманій згідно з даними на рис. 2, в області низьких температур $\Delta T = 303...323$ К виявлено ендотермічний ефект для усіх досліджуваних КМ. Причому за даними ТГА він не супроводжується втратою маси. Це вказує на перебіг процесів додаткового отверджування досліджуваних зразків. За допомогою ДТА-кривих додатково встановлено екзотермічні ефекти, які відбуваються при нагріванні КМ (табл. 5). Максимальне значення температури піка екзоэффекту $T_{\max} = 573$ К має місце для матеріалу з вмістом частинок Al_2O_3 (60 мас. ч) і БК (40 мас. ч).

Т а б л и ц я 4

Термостійкість КМ із різним вмістом двокомпонентного бідисперсного наповнювача

Вміст наповнювача, q , мас. ч	T_0 , К	T_5 , К	T_{10} , К	T_{20} , К	T_k , К	ϵ_m , %
–	593	616	625	641	723	60,0
Al_2O_3 (80) + БК (30)	595	626	643	676	721	25,6
Al_2O_3 (70) + БК (35)	594	625	635	671	723	22,6
Al_2O_3 (60) + БК (40)	599	624	646	678	733	26,3

Примітка. T_0 – початкова температура втрати маси (початок деструкції); T_5, T_{10}, T_{20} – температура втрати маси (5, 10 і 20% відповідно); T_k – кінцева температура втрати маси (завершення деструкції); ϵ_m – відносна втрата маси.

Т а б л и ц я 5

Температурні інтервали екзоэффектів згідно з ДТА

Вміст наповнювача q , мас. ч	Температурні інтервали екзоэффектів				Максимальне значення екзоэффектів T_{\max} , К
	T_n , К	T_e , К	ΔT_1 , К	ΔT_2 , К	
–	460	659	472	3,05	518
Al_2O_3 (80) + БК (30)	444	663	492	2,05	566
Al_2O_3 (70) + БК (35)	465	656	464	2,74	560
Al_2O_3 (60) + БК (40)	494	655	434	1,33	573

Примітка. T_n – початкова температура екзоэффекту; T_e – кінцева температура екзоэффекту; ΔT_1 – температурний інтервал екзоэффекту; ΔT_2 – різниця температур між зразком, у якому відбуваються перетворення, і еталоном, у якому перетворень немає.

Слід зазначити, що зміщення піка екзоэффекту в область високих температур свідчить не лише про поліпшені когезійні властивості, а й про їх термостабільність в умовах впливу теплового поля. На основі проведеного термогравіметричного і диференціально-термічного аналізу можна стверджувати, що матеріал із вмістом двокомпонентного бідисперсного наповнювача (Al_2O_3 (60 мас. ч) + БК (40 мас. ч)) характеризується найвищими показниками термостійкості порівняно з іншими досліджуваними матеріалами. Відмітимо, що отримані результати узгоджуються з фізико-механічними і теплофізичними властивостями КМ.

Висновки

1. За результатами експериментальних досліджень встановлено вплив двокомпонентного бідисперсного наповнювача на фізико-механічні і теплофізичні властивості епоксикомпозитів.

2. Епоксидний композит із вмістом частинок Al_2O_3 (60 мас. ч) і БК (40 мас. ч) має найвищі фізико-механічні і теплофізичні показники, а саме: руйнівне напруження при згині $\sigma_{зг} = 53,2$ МПа; модуль пружності при згині $E = 8,0$ ГПа; ударна в'язкість $a = 8,6$ кДж/м²; теплостійкість (за Мартенсом) $T = 353$ К; температурний коефіцієнт лінійного розширення $\alpha = 6,5 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹ у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 473$ К.

3. За допомогою термогравіметричного і диференціально-термічного аналізу встановлено термостійкість даного композиту, яка характеризує кінцеву температуру втрати маси $T_k = 733$ К.

4. На основі проведених експериментальних досліджень фізико-механічних і теплофізичних властивостей матеріалу його можна рекомендувати у вигляді покриття для захисту поверхні деталей машин і механізмів технологічного устаткування, яке експлуатується під впливом статичних навантажень і знакозмінних температур.

Резюме

Исследовано влияние двухкомпонентного бидисперсного наполнителя на физико-механические и теплофизические свойства эпоксикомпозитов. Разработаны покрытия, содержащие оксид алюминия (60 об. ч) и бор кристаллический (40 об. ч) на 100 об. ч. эпоксидного олигомера ЭД-20 и 10 об. ч. отвердителя (полиэтиленполиамин), с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Достоверность полученных результатов подтверждается современными методами исследований, а именно: термогравиметрическим и дифференциально-термическим анализом этих материалов.

1. *Тихомирова Т. С., Рассоха А. Н.* Антикоррозионные эпоксидные композиции. Влияние модификаторов на внутренние напряжения // Вост.-европ. журн. передовых технологий. – 2009. – № 1. – С. 45 – 49.
2. *Buketov A. V. and Krasnen'kyi V. M.* Influence of the range of particle sizes of the filler on the adhesion strength and residual stresses in epoxy composites // Mater. Sci. – 2013. – **48**, No. 4. – P. 521 – 530.
3. *Buketov A. V., Karpenko Yu. A., Sapronov O. O., and Skirdenko V. O.* Effect of pulsed magnetic field on properties of epoxy nanocomposites // Metallurgy. – 2012. – **51**, No. 3. – P. 385.
4. *Jung-il K., Kang P. H., and Nho Y. C.* Positive temperature coefficient behavior of polymer composites having a high melting temperature // J. Appl. Poly. Sci. – 2004. – **92**. – P. 394 – 401.
5. *Niranjana Prabhu T., Harish V., and Demappa N.* Thermal degradation of HDPE short fibers reinforced epoxy composites // IOSR J. Appl. Chem. – 2012. – **2**, Issue 1. – P. 39 – 44.
6. *Яковлева Р. А., Григоренко А. Н., Безуглый А. М.* Влияние добавок на процессы термоокислительной деструкции наполненных эпоксиполимеров // Вісн. КНУТД. – 2005. – **2**. – вип. 5 (25). – 2. – С. 192 – 196.

Поступила 26. 11. 2013