

УДК 667.64:678.026

Букетов А. В.  
Стухляк П. Д.  
Редько О. І.

## ОСОБЛИВОСТІ ВПЛИВУ ФІЗИЧНОЇ ПРИРОДИ НАПОВНЮВАЧІВ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛАСТИФІКОВАНИХ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ

Полімерні композитні матеріали (КМ) на основі епоксидних смол широко використовують для формування покриттів різного функціонального призначення у хімічній, нафтопереробній та харчовій промисловості. Їх застосування зумовлено комплексом переваг, порівняно з металами і металокомпозитами, завдяки високій адгезійній і когезійній міцності, корозійній тривкості і стійкості до зміни температур [1–3]. Використання епоксидного зв'язувача і дисперсних наповнювачів відкриває широкі можливості для створення нових КМ і формування на їхній основі покриттів з високими експлуатаційними характеристиками. Особливістю полімеркомпозитних покриттів є формування у них неоднорідної структури внаслідок адсорбційної взаємодії матриці з наповнювачем та металевою основою. Різна швидкість фізико-хімічних процесів при формуванні КМ супроводжується виникненням залишкових напружень, які у більшості випадків корелюють з когезійною міцністю систем. Одним із способів поліпшення властивостей КМ є регулювання структуроутворення на межі поділу фаз, після введення дисперсних наповнювачів різної хімічної природи [2]. Водночас для отримання КМ з поліпшеною когезійною міцністю слід враховувати дисперсність і вміст введених у зв'язувач часток. Авторами [4] розвинуті і обґрунтовані уявлення про вплив наповнювачів на фізико-механічні властивості КМ, а також на їхню структуру при різних умовах її організації. Слід врахувати, що топологія і хімія поверхні часток мають важливе значення при регулюванні фізико-хімічної взаємодії на межі поділу фаз «полімер-наповнювач» і, відповідно, визначає когезійну міцність КМ при експлуатації. Авторами [5] обґрунтовано результати дослідження щодо впливу хімічного складу наповнювача на залишкові напруження і руйнівне напруження при згині КМ. Зазначено важливість вибору наповнювачів різної фізичної природи з метою збільшення ступеня зшивання матриці, що поліпшує властивості КМ. Тому у подальшому важливим є дослідження впливу у комплексі фізичної природи, вмісту і дисперсності часток на когезійну міцність КМ, яка визначається такими основними критеріями як модуль пружності, руйнівне напруження при згині і ударна в'язкість.

Метою роботи є дослідження впливу дисперсних наповнювачів різної фізичної природи на модуль пружності, руйнівне напруження при згині і ударну в'язкість епоксидних КМ.

Об'єктом дослідження вибрано епоксидний олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). Для зшивання композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78). Як пластифікатор використано дибутилфталат (ГОСТ 2102-72). Зв'язувач формували при такому вмісті інгредієнтів, мас. ч.: епоксидний олігомер ЕД-20 – 100, пластифікатор дибутилфталат – 8, твердник ПЕПА – 8. З метою з'ясування впливу фізичної природи і топології поверхні наповнювачів на властивості КМ використано грубодисперсні (63 мкм) і дрібнодисперсні (10–20 мкм) частки. Як грубодисперсні наповнювачі застосовували зольні мікросфери (ЗМ) (ТУ 5712-010-80338612-2008), частки коричневого шламу (КШ) і карбїду кремнію. Як дрібнодисперсні наповнювачі використовували частки вспученого вермикулїта (ВВ), газової сажі (ГС) і оксиду хрому зеленого (ГОСТ 2912-79).

ЗМ є мінеральними відходами, що містяться у золі при спалюванні кам'яного вугілля на теплоелектростанціях. Перевагою їх використання є: низька густина, невеликі розміри, сферична форма, висока температура плавлення. Хімічний склад ЗМ наведено у табл. 1.

КШ як доступний та активний наповнювач вводили з метою здешевлення композиції та збільшення адсорбційної взаємодії на межі фаз. КШ складається з суміші оксидів (мас. ч.):

оксид заліза 46–48; оксид алюмінію 7–9; оксид кремнію 12–14; оксид кальцію 18–21; оксид магнію 1–2; оксид титану 4–7; оксид ванадію 1,5–2,5; оксид олова 0,9–1,6; оксид барію 0,7–1,0; інші оксиди до 100.

Таблиця 1

Хімічний склад зольних мікросфер, %

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Cl
55	27,0–31,0	4,6–5,5	3,2–3,7	1,1–1,8	1,3–1,7	0,1–1,1	0,05–1,00	< 0,1

ВВ є пористим матеріалом у вигляді чешуйчастих часток жовтого кольору, який отримують відпалом вермикулітового концентрата – гідрослюди, що містить між елементарними шарами зв'язану воду. Хімічний склад ВВ наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Хімічний склад вспученого вермикуліта, %

SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Mn	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	pH(H <sub>2</sub> O)
33–36	5–17	0,2	6–18	14–25	1,2–2,0	3–5	0,06	0,5	0,4	6,8–7,0

КМ формували за такою технологією: дозування компонентів, суміщення пластифікатора та епоксидної смоли ЕД-20, термооброблення суміші протягом часу  $\tau = 4,0 \pm 0,1$  год при температурі  $T = 393 \pm 2$  К, суміщення часток і зв'язувача, введення твердника ПЕПА, затвердження композиції за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримка протягом 2-х год при температурі  $T = 293 \pm 2$  К, нагрівання зі швидкістю 3 град/хв до температури  $T = 393 \pm 2$  К, витримка протягом часу  $\tau = 2,0 \pm 0,05$  год, охолодження до температури  $T = 293 \pm 2$  К. Далі зразки витримували протягом часу  $\tau = 60$  год на повітрі при температурі  $T = 293 \pm 2$  К з наступним проведенням випробувань.

Руйнівне напруження і модуль пружності КМ при згині визначали згідно з ГОСТ 4648-71 і ГОСТ 9550-81 відповідно. Параметри зразків: довжина  $l = 120 \pm 2$  мм, ширина  $b = 15 \pm 0,5$  мм, висота  $h = \pm 0,510$  мм. Схему пристрою для дослідження руйнівного напруження і модуля пружності при згині КМ наведено на рис. 1. Ударну в'язкість досліджували, використовуючи маятниковий копер згідно з ГОСТ 4765-73. Шкала вимірюваного приладу відградує так, що нуль знаходиться внизу, а максимальне значення відповідає висоті підйому маятника після руйнування зразка. При відомому куті підйому шкала вимірювального приладу фіксує робочий кут проходження маятника після руйнування зразка, розміри якого становили  $60 \times 10 \times 8$  мм. Структуру зразків досліджували на оптичному мікроскопі МБС-10 при збільшенні до 100 разів у відбитому світлі. Фрактографічні дослідження проведені методом електронної мікроскопії на рентгенівському мікроаналізаторі «Superprobe 733» фірми «Jeol» (Японія) у відбитих електронах, що дозволило виявити характер руйнування КМ, визначити топологію зерен і пор, а також провести якісний мікрорентгеноспектральний аналіз.

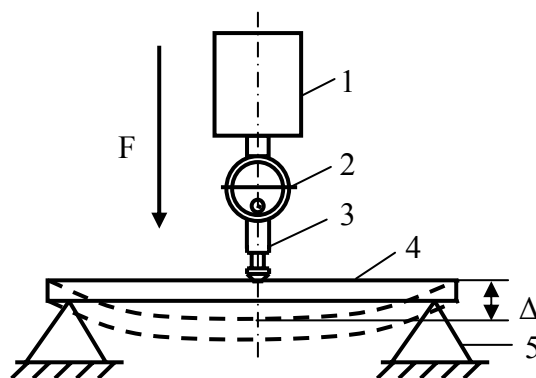


Рис. 1. Схема пристрою для дослідження руйнівного напруження і модуля пружності при згині КМ:

1 – несучий вантаж; 2 – індикатор; 3 – інденатор; 4 – зразок; 5 – опора

На першому етапі досліджували вплив вмісту гребодисперсних часток (63 мкм): ЗМ, КШ і SiC на фізико-механічні властивості: модуль пружності, руйнівне напруження при згині і ударну в'язкість КМ. Встановлено, що модуль пружності при згині епоксидної матриці становить  $E = 4,2$  ГПа (рис. 2). Введення часток забезпечує підвищення модуля пружності при згині КМ. Показано, що оптимальний вміст наповнювача ЗМ у КМ становить  $q = 20\text{--}40$  мас. ч. (тут і далі за текстом мас. ч. наводяться на 100 мас. ч. епоксидного зв'язувача), а подальше збільшення його вмісту призводить до погіршення властивостей КМ. Введення часток ЗМ у зв'язувач забезпечує збільшення модуля пружності при згині з  $E = 4,2$  ГПа до  $E = 5,8\text{--}6,5$  ГПа. Результати дослідження руйнівного напруження при згині підтверджують достовірність отриманих результатів. Встановлено, що введення у зв'язувач часток ЗМ за оптимального вмісту ( $q = 20\text{--}40$  мас. ч.) зумовлює підвищення руйнівного напруження при згині з  $\sigma_{32} = 7,1$  МПа до  $\sigma_{32} = 15,2\text{--}18,1$  МПа (рис. 3). Збільшення вмісту часток у КМ до  $q = 70\text{--}80$  мас. ч. спричиняє зменшення руйнівного напруження при згині КМ до  $\sigma_{32} = 13,8\text{--}14,2$  МПа.

Такий ефект пояснюють зміною швидкості структуроутворюючих процесів зшивання аморфних систем при полімеризації у присутності наповнювача. Введення наповнювача зумовлює різкий градієнт швидкості фізико-хімічних процесів у об'ємі матеріалу [2]. Відбувається локалізація макромолекул і надмолекулярних структур олігомера на поверхні часток, що підвищує ступінь зшивання матриці у зовнішніх поверхневих шарах (ЗПШ). Зазначимо, що густина і ступінь зшивання матриці у ЗПШ залежать від активної площі поверхні часток. Під активною площею розуміємо ту площу поверхні часток, яка безпосередньо взаємодіє за рахунок адсорбційних, хімічних, фізичних процесів з макромолекулами зв'язувача. Недостатнє змочування часток (при відносно великому вмісті наповнювача у зв'язувачі) негативно впливає на міжфазову взаємодію у ЗПШ. В результаті у процесі фізико-хімічної взаємодії бере участь менша кількість активних центрів на поверхні наповнювача, що зумовлює погіршення фізико-механічних властивостей КМ [2–5].

Цікавими з наукової і практичної точки зору є результати дослідження ударної в'язкості КМ, наповнених ЗМ. Встановлено, що максимальні показники ударної в'язкості спостерігали при вмісті ЗМ  $q = 10\text{--}20$  мас. ч. (рис. 4). Введення часток при такому вмісті забезпечує підвищення ударної в'язкості з  $a = 3,4$  кДж/м<sup>2</sup> до  $a = 4,3\text{--}4,4$  кДж/м<sup>2</sup>. Підвищення вмісту дисперсних часток призводить до зменшення показників ударної в'язкості до  $a = 3,6$  кДж/м<sup>2</sup>. Відмінність кореляції між критичним вмістом наповнювача ЗМ для формування КМ з високими показниками ударної в'язкості ( $q = 10\text{--}20$  мас. ч.) і руйнівним напруженням та модулем пружності при згині ( $q = 20\text{--}40$  мас. ч.) можна пояснити таким чином. Когеційна міцність КМ, а, отже, і їх модуль пружності та руйнівне напруження при згині визначаються перебігом процесів міжфазової взаємодії у ЗПШ при формуванні матеріалів. Введення наповнювача призводить до кінетичної і термодинамічної неврівноваженості системи внаслідок утворення хімічних і фізичних зв'язків на межі поділу фаз «полімер-наповнювач». Виникають залишкові напруження як у самій матриці, так і у ЗПШ. Підтвердженням цьому є результати дослідження структури КМ методами оптичної та електронної мікроскопії. Показано, що зразки матриці у місці зламу мають яскраво визначену вигнуту форму (рис. 5, а). На отриманих методом електронної мікроскопії світлинах, які ілюструють поверхню зламу зразків матриці (рис. 6, а), спостерігали лінії сколювання (показано стрілками). Це свідчить про формування у матриці неврівноваженого стану, який зумовлений наявністю надмолекулярних утворень у матриці, причому їх розподіл у одиниці об'єму є нерівномірним.

Введення часток ЗМ також зумовлює формування неврівноваженого стану системи. Про це свідчить форма зразків після руйнування, які є також вигнутими, хоча не так суттєво, як зразки з матриці (рис. 5, б). Методом електронної мікроскопії показано, що введення ЗМ при оптимальному вмісті ( $q = 20\text{--}40$  мас. ч.) спричиняє формування структури КМ з рівномірним розподілом наповнювача у системі (рис. 6, б). Це опосередковано свідчить про перехід значної кількості полімера у стан ЗПШ, внаслідок чого максимально зростають когеційні властивості а, отже, і руйнівне напруження та модуль пружності при згині КМ. Зазначимо, що когеційна міцність визначається міцністю зчеплення полімера до поверхні часток у ЗПШ.

Максимальну ударну в'язкість у КМ, які містять ЗМ, спостерігали при вмісті часток  $q = 10\text{--}20$  мас. ч. з тої причини, що міцність при ударі визначається міцністю самої частки, матеріалу у стані ЗПШ і полімера у об'ємі. Очевидним є те, що при збільшенні вмісту часток до  $q = 20\text{--}40$  мас. ч. значний імпульс сили удару зумовлює руйнування часток ЗМ, що спричиняє зменшення показників ударної в'язкості КМ.

Результати дослідження КМ, наповнених КШ і SiC, свідчать про кореляцію залежностей фізико-механічних властивостей від вмісту у матеріалах дисперсних часток. Встановлено, що найвищими показниками модуля пружності, руйнівного напруження при згині і ударної в'язкості відзначаються КМ при вмісті часток  $q = 50\text{--}60$  мас. ч. (рис. 2–4). Це свідчить про суттєвий вплив як хімічної активності, так і їх твердості часток на показники когезійної міцності і ударної в'язкості КМ. При цьому доведено, що вищими, порівняно з КМ, наповненим КШ, показниками фізико-механічних характеристик відзначаються матеріали, які містять частки карбиду кремнію. Введення часток SiC за оптимального вмісту ( $q = 50\text{--}60$  мас. ч) у зв'язувач забезпечує підвищення модуля пружності при згині з  $E = 4,2$  ГПа (для пластифікованої епоксидної матриці) до  $E = 6,2\text{--}6,3$  ГПа, руйнівного напруження при згині з  $\sigma_{зг} = 7,1$  МПа до  $\sigma_{зг} = 18,6\text{--}20,2$  МПа і ударної в'язкості з  $a = 3,4$  кДж/м<sup>2</sup> до  $a = 4,7\text{--}5,0$  кДж/м<sup>2</sup>.

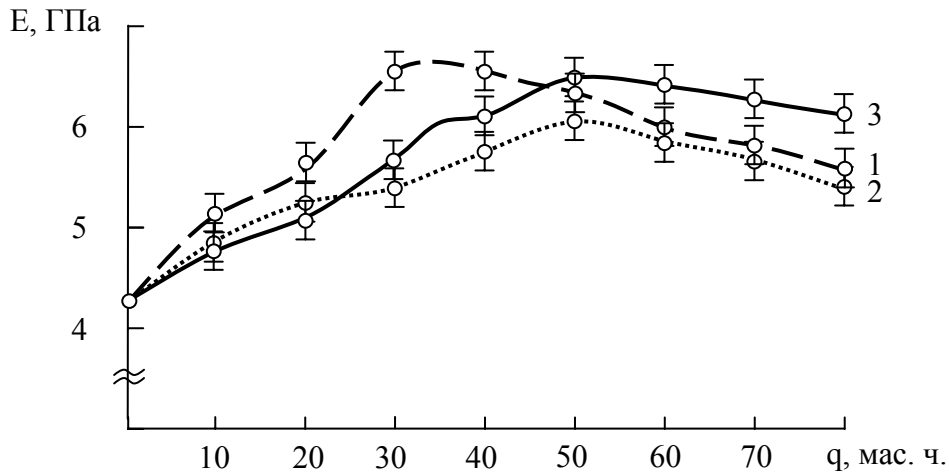


Рис. 2. Залежність модуля пружності при згині від вмісту дисперсного наповнювача (63 мкм):

1 – ЗМ; 2 – КШ; 3 – SiC

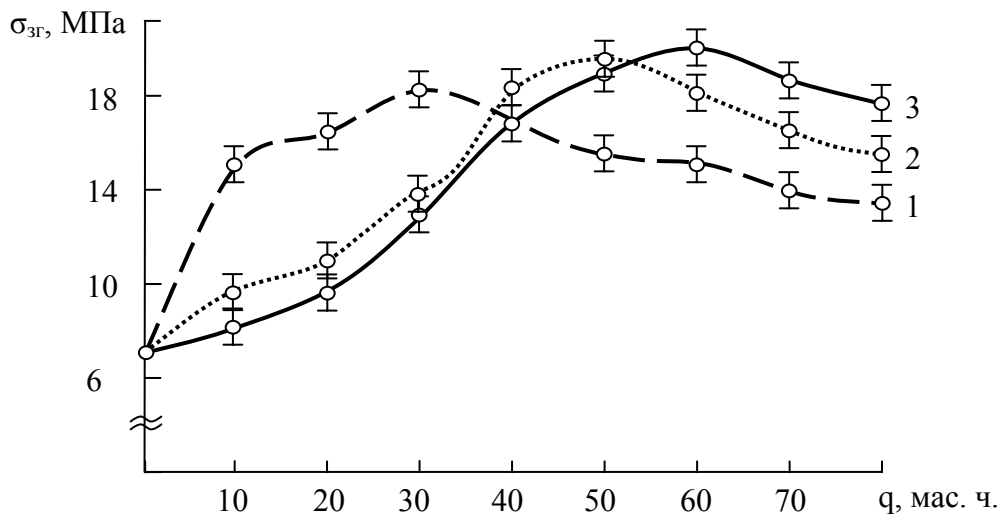


Рис. 3. Залежність руйнівного напруження при згині від вмісту дисперсного наповнювача (63 мкм):

1 – ЗМ; 2 – КШ; 3 – SiC

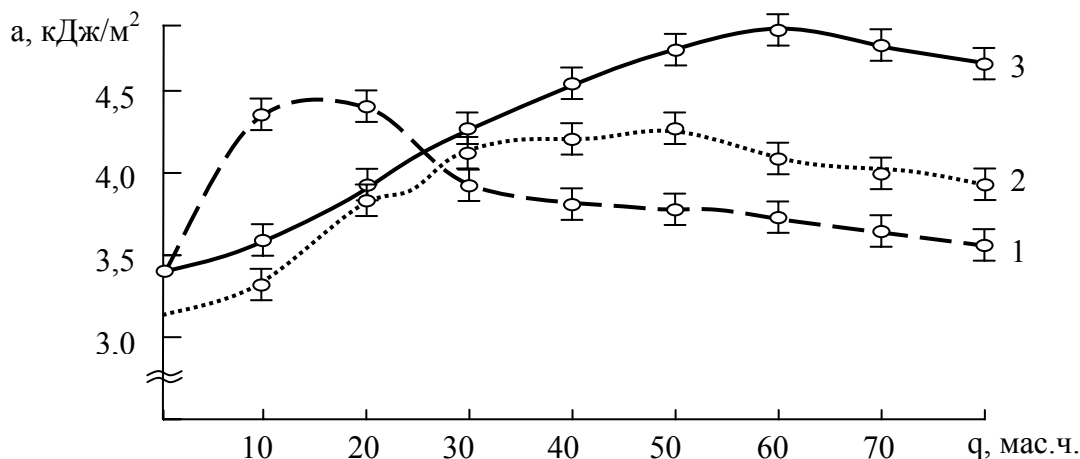


Рис. 4. Залежність ударної в'язкості від вмісту дисперсного наповнювача (63 мкм): 1 – 3М; 2 – КШ; 3 – SiC

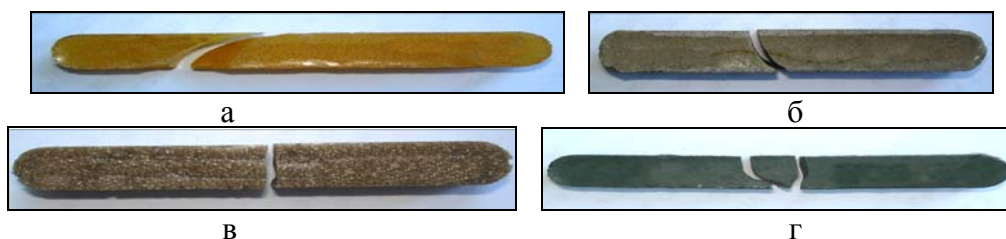


Рис. 5. Зовнішній вигляд зразків після дослідження на руйнівне напруження при згині: а – епоксидна матриця; б – 3М; в – ВВ; г – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

На наступному етапі досліджували вплив вмісту дрібнодисперсних часток (10–20 мкм): ВВ, ГС і Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на фізико-механічні властивості КМ. Експериментально встановлено, що найліпшими фізико-механічними властивостями відзначаються композити наповнені частками ВВ (рис. 7). Введення вспученого вермикуліта за оптимального вмісту  $q = 5\text{--}15$  мас. ч. забезпечує збільшення показників модуля пружності при згині КМ з  $E = 4,2$  ГПа (для пластифікованої епоксидної матриці) до  $E = 6,2\text{--}6,3$  ГПа, руйнівного напруження при згині з  $\sigma_{32} = 7,1$  МПа до  $\sigma_{32} = 15,6\text{--}16,1$  МПа і ударної в'язкості з  $a = 3,4$  кДж/м<sup>2</sup> до  $a = 4,1\text{--}4,2$  кДж/м<sup>2</sup>. Можна стверджувати, що введення ВВ при критичному вмісті приводить до формування КМ з високими показниками когезійних характеристик. Результатами дослідження КМ, наповнених ВВ, методом оптичної мікроскопії підтверджено, що руйнування відбувається по прямій, розміщеній перпендикулярно до напрямку осі (рис. 5, в). Крім того, методом електронної мікроскопії (рис. 6, в) на поверхні зламу зразків встановлено існування незначних кратерів (показано стрілками). Це свідчить про те, що руйнування відбувається не на межі поділу фаз, а у об'ємі полімера, який не знаходиться у стані ЗПШ. Виходячи з цього можна стверджувати, що ВВ є хімічно активним наповнювачем, введення якого у зв'язувач при незначному вмісті сприяє суттєвому поліпшенню когезійних властивостей КМ.

За результатами досліджень встановлено критичний вміст наповнювача оксиду хрому у КМ –  $q = 40\text{--}50$  мас. ч. Показано, що введення часток Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за оптимального вмісту забезпечує підвищення показників модуля пружності при згині КМ з  $E = 4,2$  ГПа (для пластифікованої епоксидної матриці) до  $E = 5,9\text{--}6,0$  ГПа, руйнівного напруження при згині з  $\sigma_{32} = 7,1$  МПа до  $\sigma_{32} = 14,0\text{--}14,8$  МПа і ударної в'язкості з  $a = 3,4$  кДж/м<sup>2</sup> до  $a = 4,0\text{--}4,1$  кДж/м<sup>2</sup> (рис. 7). Методом оптичної мікроскопії встановлено, що руйнування зразків відбувається за складною траєкторією (рис. 5, г). Це є свідченням формуванням структури матеріалу з напруженим станом. Підтверджують дане припущення результати дослідження поверхні зламу КМ методом електронної мікроскопії. Показано, що при зшиванні КМ з частками оксиду хрому формуються повітряні включення (показано стрілками), завдяки яким утворюється нестабільна у часі структура матеріалу зі значним залишковими напруженнями (рис. 6, г). Отже, можна стверджувати, що такі КМ швидко старіють у часі, внаслідок чого різко погіршуються їх фізико-механічні властивості.

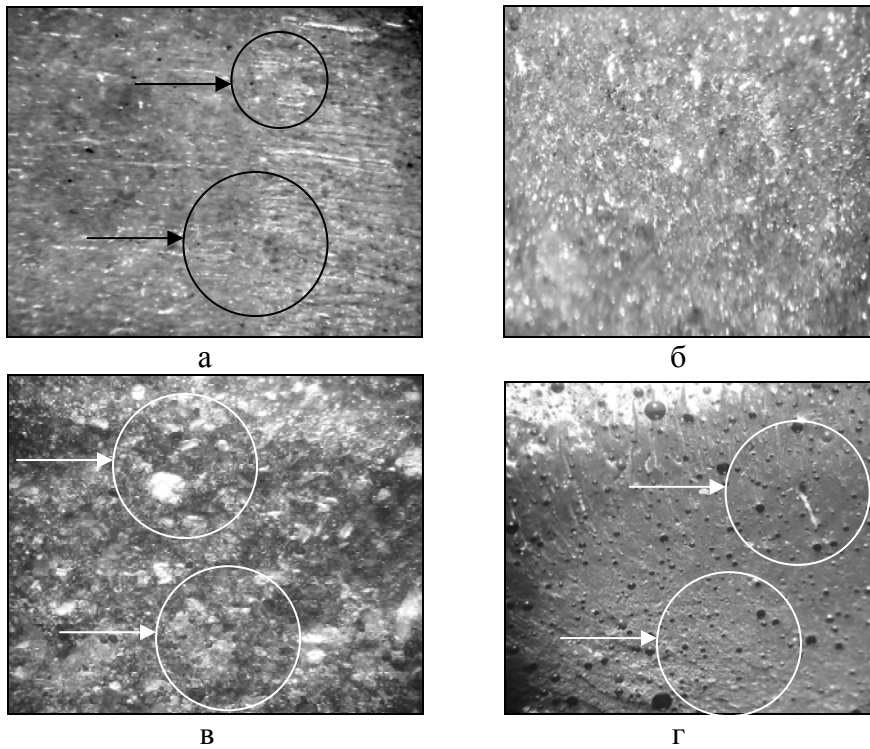


Рис. 6. Електронні світлини зламу КМ, які містять частки ( $\times 300$ ): а – епоксидна матриця; б – 3М; в – ВВ; г –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

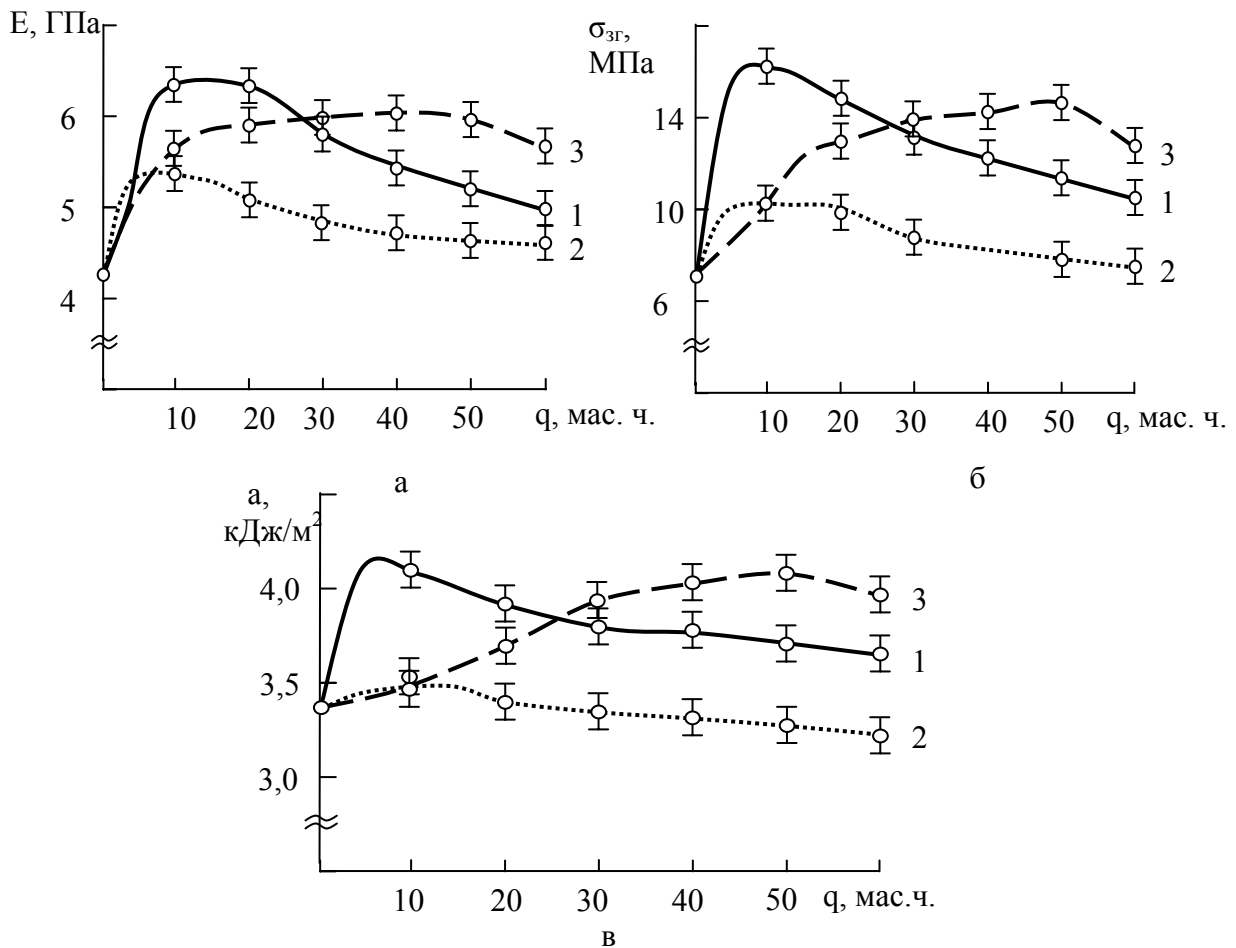


Рис. 7. Залежність модуля пружності при згині (а), руйнівного напруження при згині (б) і ударної в'язкості (в) від вмісту дисперсного наповнювача (10–20 мкм): 1 – ВВ; 2 – ГС; 3 –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Додатково встановлено, що введення часток ГС не забезпечує суттєвого поліпшення фізико-механічних властивостей КМ. Показано, що введення часток ГС за оптимального вмісту  $q = 5-15$  мас. ч. забезпечує збільшення показників модуля пружності при згині КМ з  $E = 4,2$  ГПа (для пластифікованої епоксидної матриці) до  $E = 5,1-5,3$  ГПа, руйнівного напруження при згині з  $\sigma_{32} = 7,1$  МПа до  $\sigma_{32} = 9,8-10,1$  МПа і ударної в'язкості з  $a = 3,4$  кДж/м<sup>2</sup> до  $a = 3,5$  кДж/м<sup>2</sup> (рис. 7). Очевидно, що використання таких часток є доцільним у вигляді додаткового дрібнодисперсного наповнювача, який необхідно вводити з метою поліпшення когезійних властивостей КМ, що містять основні грубодисперсні добавки.

## ВИСНОВКИ

Отже, на основі результатів дослідження встановлено вплив дисперсних наповнювачів на фізико-механічні властивості епоксикомпозитів. Показано, що для підвищення когезійної міцності матеріалів у пластифікований зв'язувач необхідно вводити частки зольних мікросфер та карбіду кремнію з дисперсністю 63 мкм. Встановлено, що введення мікросфер у епоксидний зв'язувач за оптимального вмісту  $q = 20-40$  мас. ч. забезпечує збільшення модуля пружності при згині з  $E = 4,2$  ГПа (для пластифікованої епоксидної матриці) до  $E = 5,8-6,5$  ГПа, а руйнівного напруження при згині з  $\sigma_{32} = 7,1$  МПа до  $\sigma_{32} = 15,2-18,1$  МПа. Для підвищення ударної в'язкості з  $a = 3,4$  кДж/м<sup>2</sup> до  $a = 4,3-4,4$  кДж/м<sup>2</sup> необхідно у зв'язувач вводити частки зольних мікросфер при оптимальному вмісті  $q = 10-20$  мас. ч. Введення часток SiC за оптимального вмісту  $q = 50-60$  мас. ч. у зв'язувач забезпечує підвищення модуля пружності при згині з  $E = 4,2$  ГПа до  $E = 6,2-6,3$  ГПа, руйнівного напруження при згині з  $\sigma_{32} = 7,1$  МПа до  $\sigma_{32} = 18,6-20,2$  МПа і ударної в'язкості з  $a = 3,4$  кДж/м<sup>2</sup> до  $a = 4,7-5,0$  кДж/м<sup>2</sup>.

Крім того, встановлено критичний вміст дрібнодисперсних часток для формування епоксикомпозитів з поліпшеними когезійними властивостями. Доведено, що введення часток вспученого вермикуліта (10–20 мкм) за оптимального вмісту  $q = 5-15$  мас. ч. забезпечує збільшення показників модуля пружності при згині КМ з  $E = 4,2$  ГПа до  $E = 6,2-6,3$  ГПа, руйнівного напруження при згині з  $\sigma_{32} = 7,1$  МПа до  $\sigma_{32} = 15,6-16,1$  МПа і ударної в'язкості з  $a = 3,4$  кДж/м<sup>2</sup> до  $a = 4,1-4,2$  кДж/м<sup>2</sup>.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Fortelny I. *Theoretical description of steady droplet size in polymer blends containing a compatibilizer* / I. Fortelny, I. Zivny // *Polymer*. – 2000. – V. 41. – P. 6865–6897.
2. *Adhesion strength of polymer-containing protective coatings* / E. M. Kal'ba, A. V. Buketov, P. P. Savchuk, S. M. Holotenko // *Materials Science. Chemistry and Materials Science*. – New York. – Volume 35, Number 1/January. – 1999. – P. 125–128.
3. Buketov A. V. *Improvement of the accuracy of evaluation of the dynamic characteristics of epoxy composites* / A. V. Buketov // *Materials Science. Chemistry and Materials Science*. – New York. – Volume 42, N 4/July. – 2006. – P. 569–571.
4. Mamunya Ye. P. *Dielectric properties of polymers filled with dispersed metals* / Ye. P. Mamunya, V. V. Davydenko, L. Apekis, H. Zois, A. A. Snarskii, K. V. Slipchenko // *Polym. & Polym. Compos.* – 2002. – V. 10, N 3. – P. 219–227.
5. Кальба Е. Н. *Полимер-композиционные износ- и коррозионностойкие покрытия для деталей сельхозмашин* / Е. Н. Кальба, В. Л. Кондратюк, И. В. Оверко, А. Т. Помелуйко // *Лакокрасочные материалы и их применение*. – 1991. – № 1. – С. 43–44.

Букетов А. В. – д-р техн. наук, доц., проф. ТНТУ;

Стухляк П. Д. – д-р техн. наук, проф., зав. кафедрою ТНТУ;

Редько О. І. – аспірант ЛНТУ.

ТНТУ – Тернопільський національний технічний університет ім. І. Пулюя, м. Тернопіль;  
ЛНТУ – Луцький національний технічний університет, м. Луцьк.

E-mail: buketov@tstu.edu.ua