

ДОСЛІДЖЕННЯ АДГЕЗІЙНИХ І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ, НАПОВНЕНИХ НАНОТРУБКАМИ

Сапронов О.О., Рожков О.С., Леценко О.В.

Херсонська державна морська академія,

Голотенко О.С.

Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя

Досліджено вплив вмісту нанодисперсного наповнювача на адгезійні і фізико-механічні властивості захисних покриттів. Встановлено, що підвищення адгезійних характеристик матеріалів зумовлено перебігом фізико-хімічних процесів при його структуроутворенні, що активуються під впливом попередньої ультразвукової обробки. Обґрунтовано, що використання ультразвукової обробки дозволяє вирішити проблему рівномірного розподілу наночастинок за об'ємом і водночас поліпшити властивості композитів.

Як основний компонент для зв'язувача при формуванні епоксидних композитів вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20, що характеризується високою адгезійною та когезійною міцністю, незначною усадкою і технологічністю при нанесенні на довговимірні поверхні складного профілю. Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА, що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах.

Доведено, що оптимальний вміст нанотрубок у зв'язувачі складає $q = 0,050$ мас.ч., що зумовлює формування ізотропного адгезійного матеріалу. Доведено, що оптимальний вміст нанотрубок у зв'язувачі складає $q = 0,075$ мас.ч. при формуванні матеріалу з поліпшеними фізико-механічними властивостями.

Ключові слова: нанотрубки, нанокомпозитний матеріал, адгезійні і фізико-механічні властивості.

Постановка проблеми. Один із шляхів отримання епоксидних композитів з підвищеними експлуатаційними характеристиками – оптимізація технології їх формування і наповнення матриці різними за хімічною природою, складом і розміром добавок. Водночас на сьогодні перспективним є використання вуглецевих наноструктур, що відзначаються поліпшеними механічними та теплофізичними властивостями. Серед відомої гама нанодисперсних наповнювачів (ультрадисперсний алмаз, фулерени, графіт та ін.) широко використовують нанотрубки (НТ). Нанотрубки характеризуються поліпшеними адсорбційними властивостями, що дозволяє покращувати характеристики композитів навіть під час введення часток за незначного вмісту. Проте, основна проблема під час введення нанотрубок у зв'язувач – формування у структурі композитів агломератів введених добавок. Серед методів, які використовують для попередження агломерації компонентів, є попередня ультразвукова обробка (УЗО) композицій.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Дослідженням властивостей композитних матеріалів (КМ) займається багато іноземних та українських вчених і науковців. При цьому значних успіхів у дослідженні впливу ультразвукової обробки на властивості полімерних композитів досягнули Трофімов Н. Н., Москалев Е. В., Нізіна Т. А., Стухляк П. Д., Чихіра І. В. та ін. [1–4], що дозволяє проаналізувати перспективи впливу даного енергетично поля для диспергування епоксидних композицій з наночастинами. Слід зазначити, що використання УЗО дозволяє вирішити проблему рівномірного розподілу наночастинок за об'ємом і водночас поліпшити властивості композитів [1]. При цьому важливою є оптимізація режимів УЗО, які детально описано у працях [2–4].

Мета роботи – дослідити вплив вмісту нанотрубок на механічні властивості епоксидних композитних матеріалів.

Матеріали та методика дослідження. Як основний компонент для зв'язувача при формуванні епоксидних КМ вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується високою адгезійною та когезійною

міцністю, незначною усадкою і технологічністю при нанесенні на довговимірні поверхні складного профілю.

Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. Відомо [2], що ПЕПА – низькомолекулярна речовина, що має наступну хімічну формулу: $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$. Зшивали КМ, вводячи твердник у композицію при стехіометричному співвідношенні компонентів за вмісту (мас.ч.) – ЕД-20 : ПЕПА – 100 : 10.

Як наповнювач для експериментальних досліджень використано НТ з дисперсністю 5 нм. При цьому епоксидні КМ, наповнені НТ, формували за технологією, описаною в працях [2, 3], що передбачає використання ультразвукового диспергування композицій і виконання наперед заданого температурно-часового режиму затвердіння.

У роботі досліджували наступні властивості КМ: адгезійна міцність при відриві і зсуві, залишкові напруження, руйнівні напруження та модуль пружності при згинанні.

Адгезійну міцність матриці до металевої основи досліджували, вимірюючи руйнівне напруження («метод грибків») при рівномірному відриві пари склеєних зразків згідно з ГОСТ 14760-69. Дослідження адгезії при зсуві проводили згідно з ГОСТ 14759-69, аналогічно вимірюючи силу відривання клейових з'єднань сталених зразків на автоматизованій розривній машині УМ-5 при швидкості навантаження $v = 10$ Н/с. Діаметр робочої частини сталених 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 [5]. Покриття товщиною $\delta = 0,3 \dots 0,5$ мм формували на сталій основі. Параметри основи: загальна довжина – $l = 100$ мм; робоча довжина – $l_0 = 80$ мм, товщина – $\delta = 0,3$ мм. Руйнівні напруження і модуль пружності при згинанні 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 $h = 10 \pm 0,5$ мм.

Результати досліджень та їх обговорення. Дослідження проводили у два етапи. На початковому етапі досліджували вплив вмісту НТ на адгезійну міцність при відриві (σ_a), зсуві (τ) і залишкові напруження (σ_3) у нанокompозитних матеріалах (НКМ).

Експериментально встановлено [2, 3], що адгезійна міцність модифікованої УЗО епоксидної матриці становить $\sigma_a = 24,4$ МПа. Введення у епоксидний олігомер часток НТ за вмісту $q = 0,010 \dots 0,025$ мас.ч. призводить до підвищення показників адгезійної міцності при відриві НКМ до $\sigma_a = 34,8 \dots 48,3$ МПа (рис. 1, крива 1), що характерно для початкової взаємодії активних центрів наповнювача з гідроксильними та епоксидними групами зв'язувача. Збільшення вмісту добавки до $q = 0,050$ мас.ч. призводить до появи максимуму на кривій залежності адгезійної міцності НКМ від вмісту НТ. При цьому, адгезійна міцність НКМ становить $\sigma_a = 56,9$ МПа. Вважали, підвищення адгезійних характеристик НКМ за такого вмісту НТ зумовлено перебігом фізико-хімічних процесів, які значною мірою посилюються при впливі УЗО. При цьому сегменти епоксидного олігомеру активуються до міжфазової взаємодії з активними центрами наповнювача, що під час подальшого зшивання забезпечує упорядкованість їх структури.

Водночас слід зазначити, що збільшення вмісту наночасток до $q = 0,075 \dots 0,500$ мас.ч. призводить до незначного зменшення адгезійної міцності НКМ до металевої основи. Доведено (рис. 1), що за такого наповнення адгезійна міцність матеріалів становить $\sigma_a = 48,7 \dots 53,6$ МПа. Тому варто відмітити, що наповнення композитів нанотрубками за вмістом понад $q = 0,050$ мас.ч. з умовою використання матеріалу як адгезиву не рентабельно з економічного і практичного поглядів. Отримані результати можна пояснити формуванням концентраторів напружень, які виникають при перенасиченні НТ, що супроводжується підвищенням в'язкості системи. За рахунок цього формується адгезив з більш жорсткою структурою. Враховуючи при цьому товщину адгезиву ($\delta = 80 \dots 100$ мкм), можна стверджувати, що цей фактор негативно впливає на експлуатаційні характеристики розроблених матеріалів.

Надалі, під час аналізу результатів дослідження впливу вмісту НТ на адгезійну міцність при зсуві НКМ (рис.1, крива 2) спостерігали подібну тенденцію. Доведено, що при введенні наночастинок за вмісту $q = 0,010 \dots 0,025$ мас.ч. адгезійна міцність НКМ підвищується відносно обробленої УЗО матриці ($\tau = 9,0$ МПа) і становить $\tau = 9,8 \dots 10,5$ МПа. Збільшення вмісту добавки до $q = 0,050$ мас.ч. призводить до появи максимуму на кривій залежності адгезійної міцності від кількості НТ ($\tau = 11,3$ МПа). При введенні НТ за вмісту $q = 0,075$ мас.ч. значення дотичних напружень знаходяться в межах $\tau = 11,1$ МПа. При введенні наночастинок за вмісту $q = 0,100 \dots 0,500$ мас.ч. встановлено незначне зниження величини дотичних напружень $\tau = 10,9 \dots 11,0$ МПа.

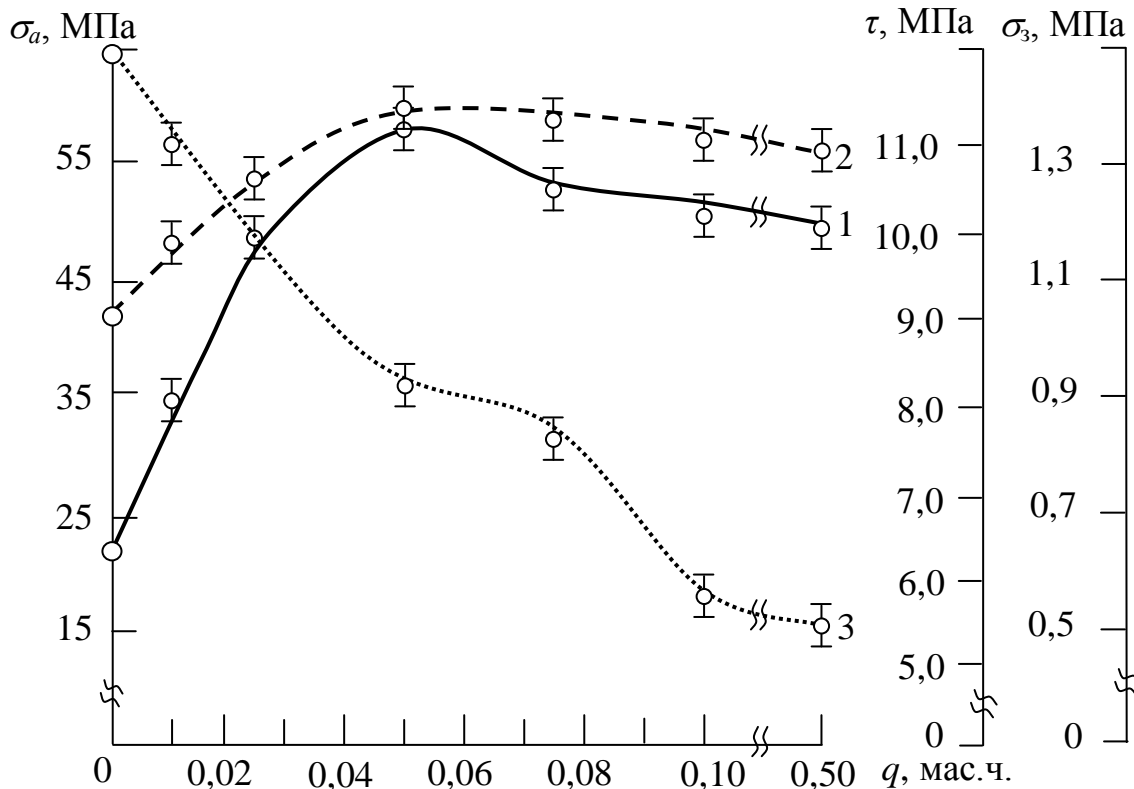


Рис. 1 – Залежність адгезійних властивостей і залишкових напружень у НКМ від вмісту НТ:
 1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a); 2 – адгезійна міцність при зсуві (τ); 3 – залишкові напруження (σ_3)

У процесі експериментальних досліджень виявлено, що крива залежності адгезійної міцності при зсуві корелює з динамікою адгезійних властивостей НКМ при відриві, залежно від вмісту НТ. Особливу увагу слід звернути на те, що за вмісту наночастинок $q = 0,050$ мас.ч. встановлено максимальні значення адгезійної міцності при відриві (σ_a) і зсуві (τ). Отримані результати дослідження дозволяють констатувати, що наповнення зв'язувача частками НТ за оптимального вмісту ($q = 0,050$ мас.ч.) зумовлює формування ізотропної епоксидної системи. Такі адгезиви доцільно використовувати як захисні покриття на довговимірні поверхні складного профілю, а також як матеріал для відновлення поверхонь різного функціонального призначення.

Експериментально встановлено [2, 3], що значення залишкових напружень обробленої ультразвуком епоксидної матриці складає $\sigma_3 = 1,4$ МПа (рис. 1, крива 3). При введенні НТ за вмісту $q = 0,010 \dots 0,025$ мас.ч. залишкові напруження зменшуються і становлять $\sigma_3 = 1,2 \dots 1,3$ МПа. Введення НТ за вмісту $q = 0,050$ мас.ч. забезпечує формування матеріалу із залишковими напруженнями $\sigma_3 = 0,9$ МПа. Надалі збільшення вмісту НТ до $q = 0,075 \dots 0,500$ мас.ч. зумовлює монотонне зниження залишкових напружень у НКМ. Отримані результати і порівняльний аналіз залежності адгезійної міцності та залишкових напружень у НКМ від вмісту НТ свідчать про складний механізм

перебігу фізико-хімічних процесів під час полімеризації матеріалів та релаксаційних процесів при подальшій експлуатації розроблених композитів.

На наступному етапі досліджено вплив вмісту НТ на модуль пружності при згинанні (E) і руйнівні напруження при згинанні (σ_{32}) НКМ. Попередньо встановлено [2, 3], що модуль пружності епоксидної матриці становить $E = 2,9$ ГПа, а руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{32} = 48,0$ МПа.

Аналіз кривої залежності модуля пружності при згинанні від вмісту НТ (рис. 2, крива 1) дозволяє стверджувати, що введення добавки за вмісту $q = 0,010 \dots 0,050$ мас.ч. сприяє підвищенню показників міцності композитів до $E = 3,00 \dots 3,23$ ГПа. Надалі збільшення вмісту наночастинок до $q = 0,075 \dots 0,500$ мас.ч. зумовлює формування матеріалу із значенням модуля пружності при згинанні $E = 3,25 \dots 3,30$ ГПа. При цьому слід зауважити, що доцільним є використання матеріалу із вмістом НТ $q = 0,075$ мас.ч., позаяк показники модуля пружності такого НКМ є максимально високими.

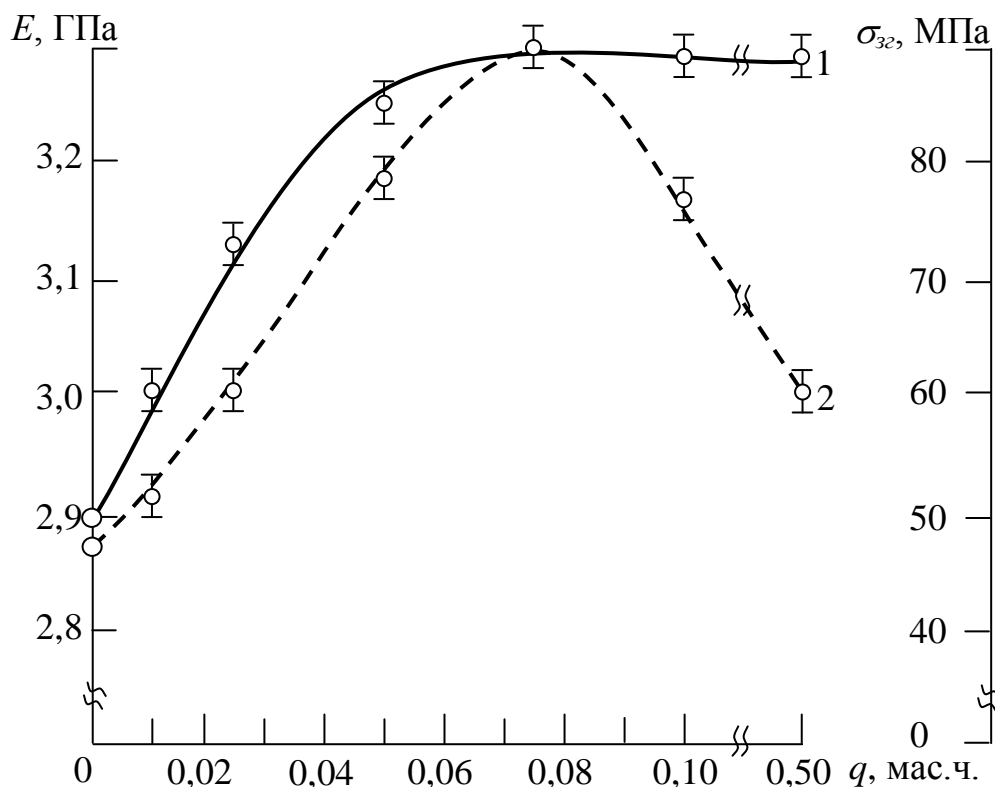


Рис. 2 – Залежність модуля пружності при згинанні (E) і руйнівних напружень при згинанні (σ_{32}) НКМ від вмісту НТ: 1 – модуль пружності при згинанні (E); 2 – руйнівні напруження при згинанні (σ_{32})

Додатково встановлено збільшення руйнівних напружень при згинанні НКМ до $\sigma_{32} = 51,0 \dots 79,0$ МПа відносно матриці, яке спостерігали при введенні НТ за вмісту $q = 0,01 \dots 0,050$ мас.ч. (рис. 2, крива 2). Вважали, що це зумовлено рівномірним розподілом часток в об'ємі епоксидного зв'язувача, а також інтенсивним перебігом фізико-хімічних процесів взаємодії на межі поділу фаз «полімер – нанонаповнювач». Збільшення вмісту добавки до $q = 0,075$ мас.ч. призводить до утворення сіткової структури НКМ (внаслідок значної хімічної міжфазової взаємодії) і появи максимуму на кривій залежності руйнівних напружень при згинанні від вмісту НТ. При цьому руйнівні напруження при згинанні НКМ становлять $\sigma_{32} = 89,6$ МПа. Надалі введення наночастинок за вмісту $q = 0,100 \dots 0,500$ мас.ч. призводить до зменшення руйнівних напружень при згинанні НКМ до $\sigma_{32} = 60,0 \dots 76,3$ МПа.

Висновки. За результатами проведених адгезійних і фізико-механічних досліджень композитних епоксидних матеріалів, встановлено оптимальний вміст нанотрубок (5 нм) для формування захисних покриттів з поліпшеними властивостями.

Аналіз результатів дослідження адгезійних властивостей епоксикомпозитів дозволяє стверджувати, що максимальними показниками адгезійної міцності відзначаються матеріали із вмістом нанотрубок $q = 0,050$ мас.ч. За такого наповнення адгезійна міцність композитів при відриві становить $\sigma_a = 56,9$ МПа, при зсуві – $\tau = 11,3$ МПа, а залишкові напруження – $\sigma_z = 0,9$ МПа.

Встановлено оптимальний вміст нанонаповнювача для формування композитів з поліпшеними фізико-механічними властивостями. Доведено, що введення нанотрубок за критичного вмісту $q = 0,075$ мас.ч. зумовлює формування нанокомпозитів з такими властивостями: модуль пружності при згинанні – $E = 3,3$ ГПа, руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{z2} = 89,6$ МПа.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Трофимов Н. Н. Применение ультразвука в технологии создания адгезионных соединений / Н. Н. Трофимов, С. И. Пугачев. – Л. : ЛДНТП, 1979. – 20 с.
2. Buketov A. V. Influence of the ultrasonic treatment on the mechanical and thermal properties of epoxy nanocomposites / A. V. Buketov, O. O. Sapronov, M. V. Brailo, V. L. Aleksenko // Materials Science. – Vol. 49, N 5. – 2014. – P. 696-702.
3. Sapronov A. A. Forming technology epoxy nanocomposites / A. A. Sapronov, A. P. Ben, N. N. Buketova // Международна научна конференция [«Ukraine – Bulgaria – European Union: contemporary state and perspectives»], (13-15 September 2014, Варна) // Наука и экономика, 2014. – P. 49.
4. Букетов А. В. Дослідження властивостей і структури нанокомпозитних епоксидних матеріалів / А. В. Букетов, О. О. Сапронов, В. М. Яцюк // Вісник ЖДТУ / Серія «Техн. науки». – 2013. – Т. 3 (66). – С. 8-20.
5. Корякина М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Корякина. – М. : Химия, 1988. – 272 с.

Сапронов А.А., Рожков С.А., Лещенко А.В., Голотенко А.С. ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННЫХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИКОМПОЗИТОВ, НАПОЛНЕННЫХ НАНОТРУБКАМИ

Исследовано влияние содержания нанодисперсного наполнителя на адгезионные и физико-механические свойства защитных покрытий. Установлено, что повышение адгезионных характеристик материалов обусловлено протеканием физико-химических процессов при его структурообразовании, которые активируются под влиянием предварительной ультразвуковой обработки. Обосновано, что использование ультразвуковой обработки позволяет решить проблему равномерного распределения наночастиц по объему и одновременно улучшить свойства композитов.

Как основной компонент для связующего при формировании эпоксидных композитов выбран эпоксидный диановый олигомер марки ЭД-20, который характеризуется высокой адгезионной и когезионной прочностью, незначительной усадкой и технологичностью при нанесении на поверхности сложного профиля. Для сшивания эпоксидных композиций использовано отвердитель полиэтиленполиамин ПЭПА, что позволяет отверждать материалы при комнатных температурах.

Доказано, что оптимальное содержание нанотрубок в связующем составляет $q = 0,050$ мас.ч., что обуславливает формирование изотропного адгезионного материала. Доказано, что оптимальное содержание нанотрубок в связующем составляет $q = 0,075$ мас.ч. при формировании материала с улучшенными физико-механическими свойствами.

Ключевые слова: нанотрубки, нанокомпозитный материал, адгезионные и физико-механические свойства.

Sapronov O.O., Rozhkov S.A., Leschenko O.B., Golotenko A.S. RESEARCH ADHESIVE AND PROPERTIES PHYSICO-MECHANICAL EPOXYCOMPOSITES FILLED NANOTUBES

The influence of nanodispersed filler content concerning adhesion and physical and mechanical properties of protective coatings. It was estimated that increase of adhesion characteristics of materials is caused by the occurrence of physical and chemical processes during structure formation, which are activated under the influence of advanced ultrasonic processing. It was proved that the use of ultrasonic treatment allows solving the problem of nanoparticles distribution uniforming according to volume and simultaneously improving the properties of the composites.

Epoxy dianov oligomer ED-20As a main component was selected to be interlink in the formation of epoxy composites; it has a high adhesive and cohesive strength, low shrinkage and adaptability when applied to the surface with complex profile. Hardener polyethylenepolyamine is used for crosslinking of epoxy compositions allowing to cure the material under room temperature.

It was proved that the optimal content of nanotubes in interlink is $q = 0,050$ ppm, which leads to the formation of isotropic adhesive material. It was sustained that the optimal content of nanotubes in interlink is $q = 0,075$ ppm alongside with formation of a material with improved physical and mechanical properties.

Keywords: nanotube, nanocomposite material, adhesive and physical and mechanical properties.

© Сапронов О.О., Рожков О.С., Лещенко О.В., Голотенко О.С.

Статтю прийнято
до редакції 28.10.14.