

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ ДЛЯ ЗАХИСТУ СЕУ ПРИ ЕКСПЛУАТАЦІЇ СУДЕН

Брайло М.В., Бень А.П., Скирденко В.О., Рудакова Г.В., Акімов О.В.

Херсонська державна морська академія

Білий Л.М.

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, м. Львів

Проаналізовано динаміку теплофізичних властивостей композитних матеріалів при введенні різних за природою та дисперсністю часток наповнювачів. Методом термогравіметричного та диференційно-термічного аналізу встановлено, що матеріал із вмістом часток ВШ (30 мас.ч) + ЗС (20 мас.ч) характеризується найвищою кінцевою температурою втрати маси $T = 730\text{ K}$ і, водночас, відзначається максимальним температурним інтервалом екзоэффекту, який становить $\Delta T_1 = 477\text{ K}$. Проаналізовано, що найбільше значення відносної втрати маси характерне для епоксидної матриці та становить $\epsilon_m = 56,0\%$. При цьому найменшою втратою маси ($\epsilon_m = 33,3\%$), максимальним значенням температури піка екзоэффекту ($T_{\max} = 525\text{ K}$), максимальним значенням температури склування ($T_c = 333\text{ K}$) та найменшою усадкою ($\Delta V = 0,39 \times 10^{-9}\text{ м}^3$) характеризується матеріал із вмістом часток ВШ (10 мас.ч) + ЗС (40 мас.ч). На основі проведеного аналізу встановлено, що матеріал із вмістом двокомпонентного бідисперсного наповнювача – ВШ (10 мас.ч) + ЗС (40 мас.ч) характеризується найвищими показниками термостійкості, порівняно з іншими досліджуваними матеріалами.

Ключові слова: епоксидний композит, теплофізичні властивості, наповнювач

Постановка проблеми. На сьогодні проблема модифікації епоксидних олігомерів з метою створення композитів для захисних покриттів з підвищеними експлуатаційними характеристиками не втрачає своєї актуальності. Для поліпшення властивостей епоксидних композитних матеріалів (КМ) все частіше використовують пластифікатори, модифікатори, каталізатори, ініціатори й інші добавки та пігменти. При цьому вартість таких матеріалів стрімко зростає.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для зменшення вартості та, водночас, поліпшення властивостей композитів у епоксидний зв'язувач вводять наповнювачі різної фізичної природи і дисперсності. Введення добавок у епоксидний олігомер передбачає створення КМ, які можливо використовувати у критичних умовах експлуатації, що дозволяє застосовувати такі композити в різних галузях промисловості. Додатково показано [1, 2], що підвищення характеристик епоксидних композитів досягають при введенні наповнювачів різної дисперсності та фізичної природи в комплексі. При цьому оптимізацію таких добавок у зв'язувачі виконують переважно математичними методами, що дозволяє за короткий період часу та мінімальній кількості проведених експериментів отримати матеріал з необхідним комплексом властивостей.

Водночас значну увагу на сьогодні приділяють матеріалам, які експлуатуються в умовах підвищених температур. Тому пошук нових шляхів і можливостей для створення функціональних матеріалів з широким спектром фізико-механічних, теплофізичних властивостей є актуальним завданням для сучасного полімерного матеріалознавства.

Мета роботи – дослідити вплив двокомпонентного бідисперсного наповнювача на теплофізичні властивості епоксидних композитів.

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 епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. Зшивали КМ, вводячи твердник у композицію при стехіометричному співвідношенні компонентів за вмістом (мас.ч.) – ЕД-20: ПЕПА – 100 : 10.

Як наповнювачі при формуванні КМ було використано частки вугільного шлаку (ВШ) з дисперсністю 63...80 мкм і залізного сурику (ЗС) з дисперсністю 10...20 мкм.

Епоксидний композит формували за наступною технологією: попереднє дозування епоксидної діанової смоли ЕД-20 і наповнювача та подальше введення його в епоксидний зв'язувач; гідродинамічне суміщення олігомеру ЕД-20 і дисперсних часток; введення твердника ПЕПА і перемішування композиції впродовж часу $\tau = 300 \pm 10$ с. Надалі затверджували КМ за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримання впродовж часу $\tau = 12,0 \pm 0,1$ год при температурі $T = 293 \pm 2$ К, нагрівання зі швидкістю $v = 0,05$ К/с до температури $T = 393 \pm 2$ К, витримання КМ впродовж часу $\tau = 2,0 \pm 0,05$ год, повільне охолодження до температури $T = 293 \pm 2$ К. З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували впродовж часу $\tau = 24$ год на повітрі при температурі $T = 293 \pm 2$ К з наступним проведенням експериментальних випробувань.

У роботі досліджували наступні властивості КМ: теплостійкість (за Мартенсом), термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР), термостійкість.

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).

ТКЛР зразків розраховували за кривою залежності відносної деформації від температури, апроксимуючи цю залежність експоненціальною функцією. Відносну деформацію визначали за зміною довжини зразка при підвищенні температури у стаціонарних умовах (ГОСТ 15173-70). Розміри зразків для дослідження: $65 \times 7 \times 7$ мм, непаралельність шліфованих торців складала не більше 0,02 мм. Перед дослідженням вимірювали довжину зразків з точністю $\pm 0,01$ мм. Швидкість підвищення температури становила $v = 2$ К/хв.

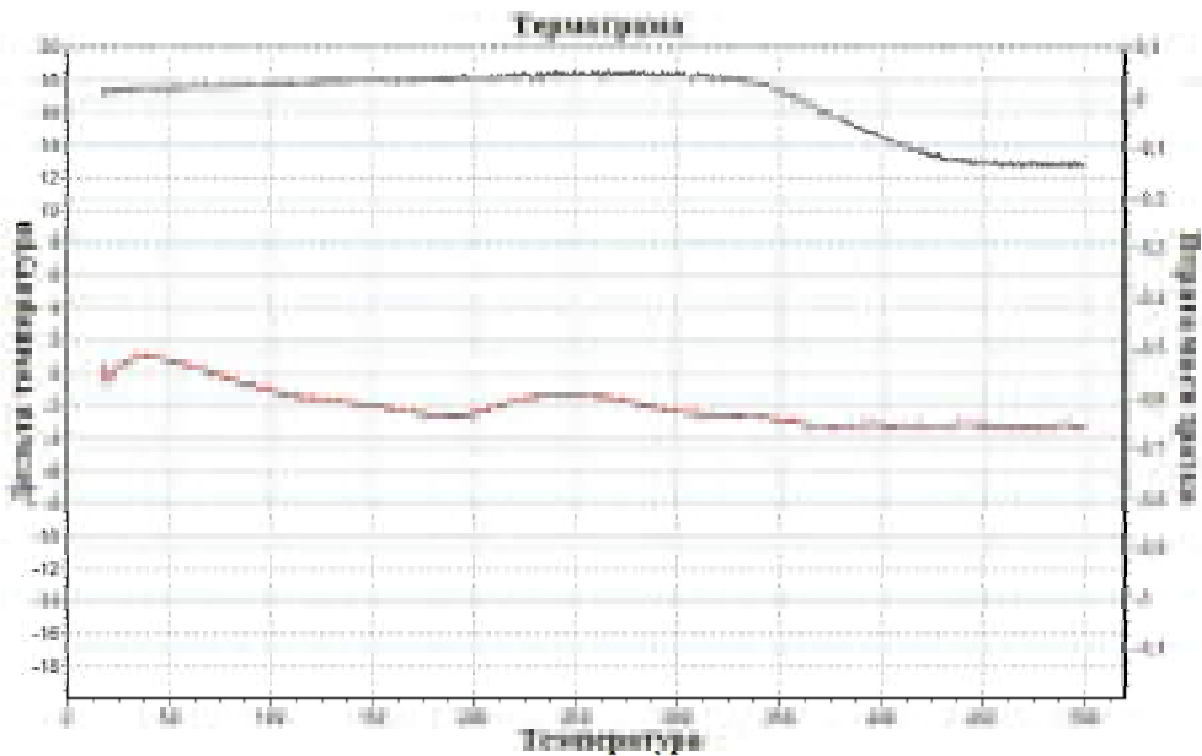
Для дослідження впливу природи та вмісту двокомпонентного бідисперсного наповнювача на термічні перетворення епоксидних композитів застосовували метод термогравіметричного (ТГА) і диференціально термічного аналізу (ДТА), використовуючи дериватограф «Thermoscan-2». Дослідження проводили у температурному діапазоні $\Delta T = 298 \dots 773$ К, використовуючи кварцові тиглі 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), а наважка досліджуваного зразка становила $m = 0,3$ г. Похибка визначення температури становила $\Delta T = \pm 1$ К. Точність визначення теплових ефектів – 3 Дж/г. Точність визначення зміни маси зразка – $\Delta m = 0,02$ г.

Результати досліджень та їх обговорення. Вміст основного та додаткового наповнювачів при формуванні КМ вибрано на основі попередніх результатів постановки активного експерименту. Досліджували незалежно епоксидну матрицю (контрольний зразок) та матеріали за різного вмісту двокомпонентного бідисперсного наповнювача ($q_1 + q_2$), мас.ч.: КМ 1 – ВШ (10) + ЗС (40), КМ 2 – ВШ (20) + ЗС (30), КМ 3 – ВШ (30) + ЗС (20).

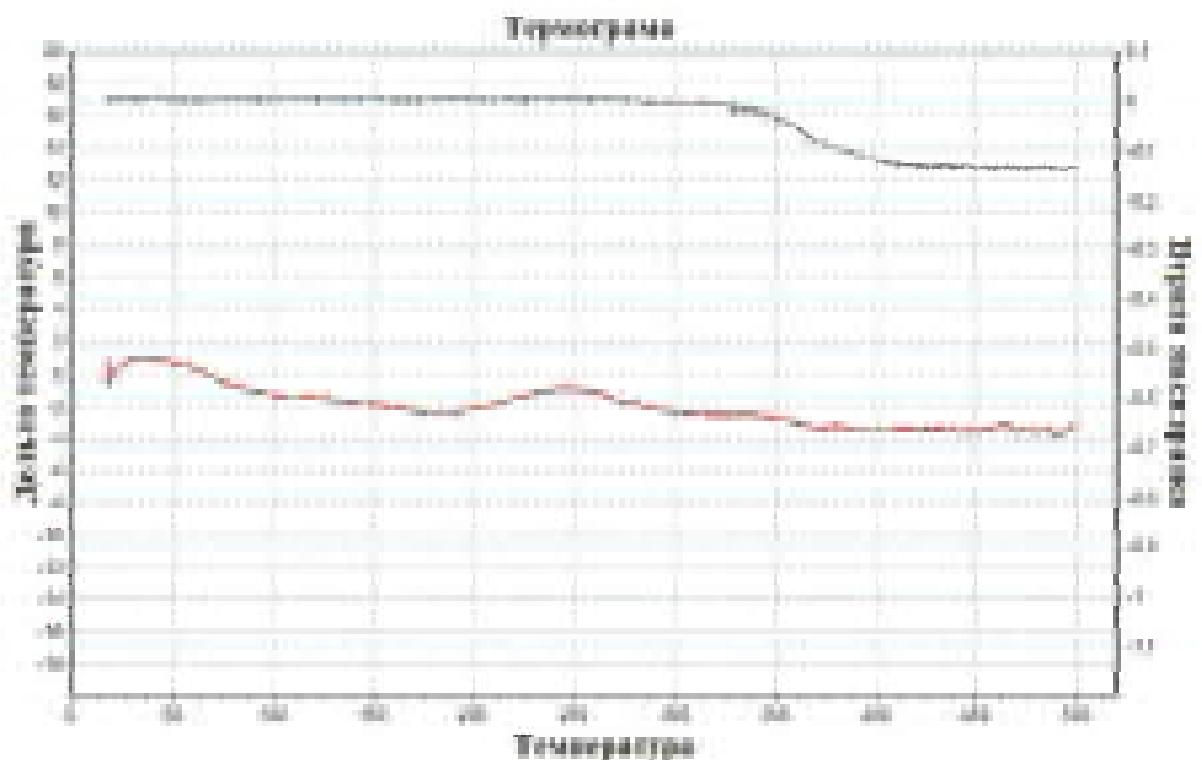
Загальновідомо, що температура впливає на властивості матеріалу. До основних властивостей КМ, залежних від температури, належить в'язкість руйнування при тривалій експлуатації [3]. Тому важливим при формуванні епоксидних композитів і захисних покриттів на їх основі є передбачення їх поведінки при підвищених температурах. Виходячи з цього, методом термогравіметричного (ТГА) та диференційно-термічного (ДТА) аналізу досліджували термостійкість розроблених матеріалів (рис. 1).

Аналіз ТГА кривих у температурній області $\Delta T = 303 \dots 538$ К дозволив виявити відсутність втрати маси матеріалів відносно еталону (Al_2O_3) (рис. 1). Це вказує на відсутність води та непрореагованих компонентів зв'язувача під час полімеризації.

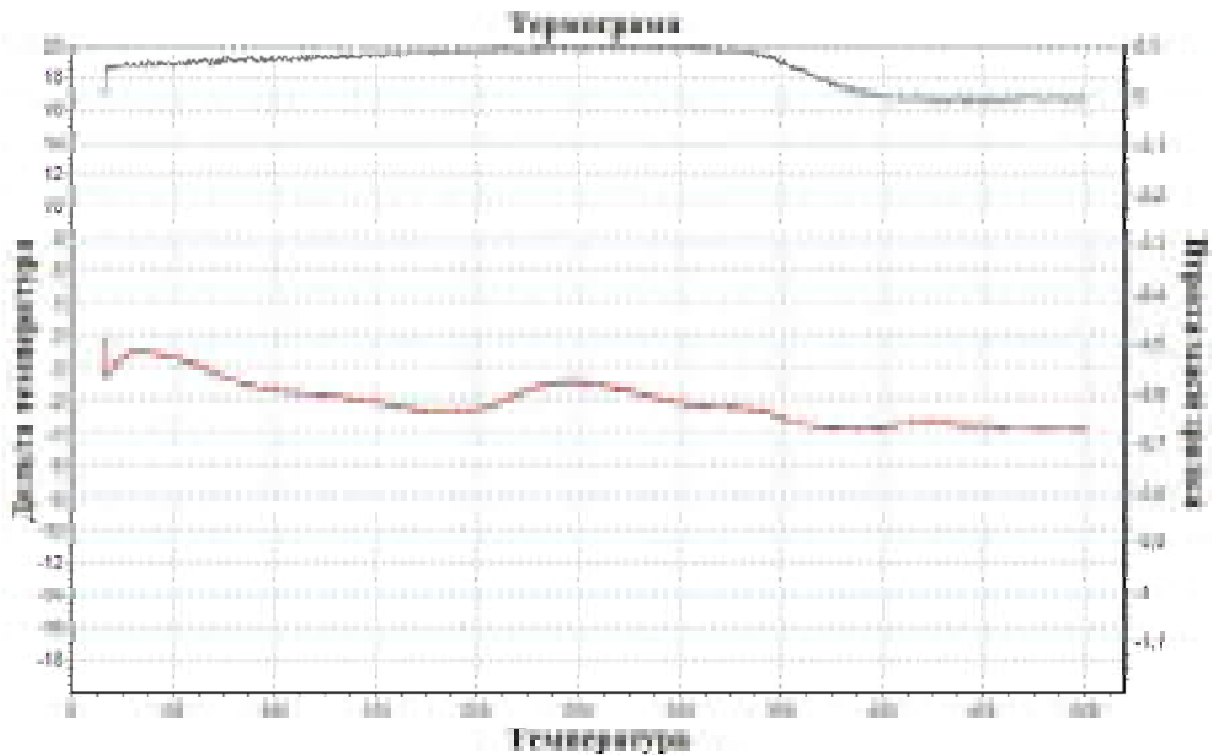
Додатково процес супроводжується появою ендоефекту на кривих ДТА (на усіх досліджуваних КМ), що опосередковано свідчить про доотвердження матеріалів при підвищенні температури.



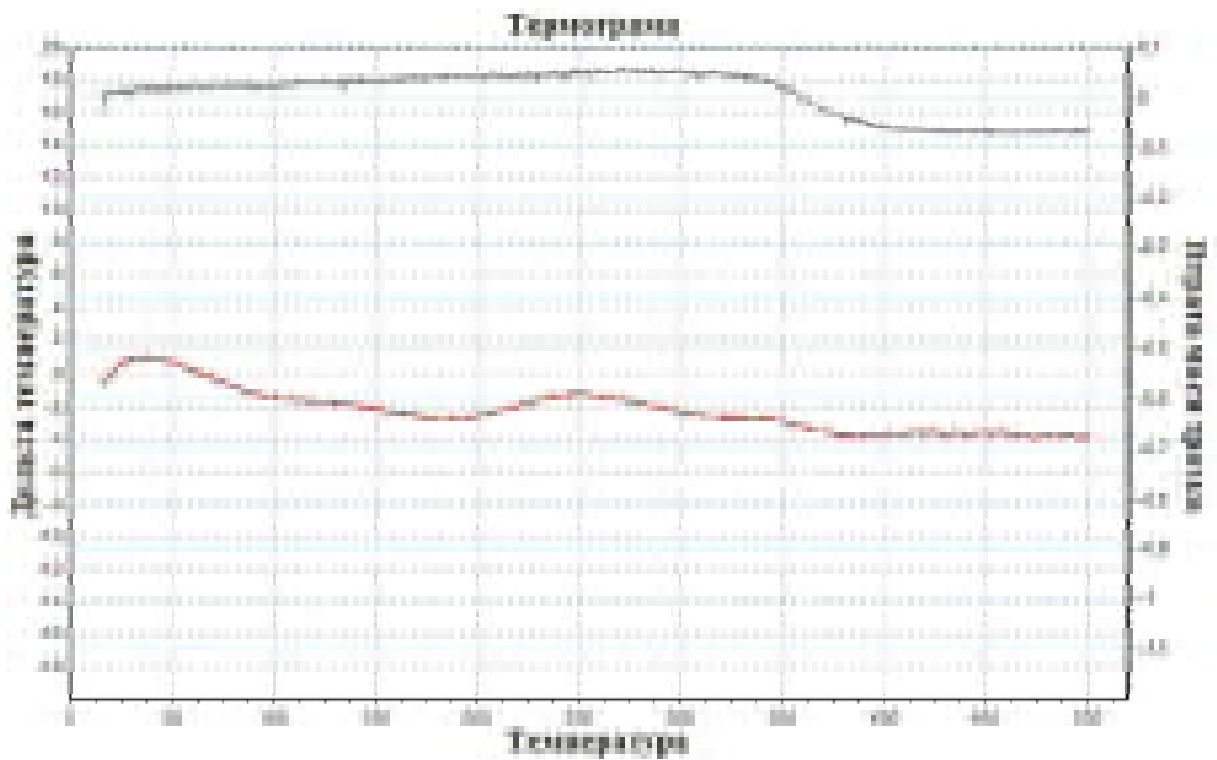
a)



б)



в)



г)

Рисунок 1 – Результати диференціально-термічного (ДТА) і термогравіметричного аналізу (ТГА) для КМ із вмістом часток, мас.ч.:

- а) матриця (контрольний зразок); б) КМ 1 – ВШ (10) + ЗС (40); в) КМ 2 – ВШ (20) + ЗС (30); г) КМ 3 – ВШ (30) + ЗС (20)

З огляду на дані ТГА кривих (рис. 1) процес термічної деструкції досліджуваних епоксидних композитів можна поділити на три стадії:

- перша стадія – початкова деструкція ($\Delta T = 576 \dots 592 \text{ K}$);

– друга стадія – інтенсивна деструкція ($\Delta T = 616...678$ К), при якій інтенсивну втрату маси для матриці спостерігали в діапазоні $\Delta T = 616...641$ К, а для КМ – у діапазоні $\Delta T = 624...678$ К;

– третя стадія – кінцева деструкція ($\Delta T = 723...773$ К); для матриці кінцеву втрату маси спостерігали при температурі $T = 723$ К, для КМ у діапазоні $\Delta T = 726...730$ К. При цьому відбувається виділення основної частини газоподібних продуктів розкладу: води, оксидів і діоксидів вуглецю та ін. Водночас слід зазначити, що розташування ТГА-кривої у температурному інтервалі $\Delta T = 743...773$ К свідчить про вплив на деструкцію зразків введеного у зв'язувач наповнювача.

Встановлено, що матеріал із вмістом часток ВШ (30 мас.ч) + ЗС (20 мас.ч) характеризується найвищою кінцевою температурою втрати маси $T = 730$ К (табл. 1) і водночас відзначається максимальним температурним інтервалом екзоэффекту, який становить $\Delta T_1 = 477$ К (табл. 2). Це дає можливість стверджувати, що такий композит відзначається не тільки термостабільністю, але й покращеними фізико-механічними властивостями. Отримані результати узгоджуються з результатами випробовувань фізико-механічних властивостей ($\sigma_{32} = 82,2$ МПа, $E = 5,9$ ГПа).

Додатково встановлено, що найбільше значення відносної втрати маси характерне для епоксидної матриці та становить $\varepsilon_m = 56,0$ %. Для досліджуваних КМ значення відносної втрати маси сягає значень $\varepsilon_m = 33,3...50,6$ % (табл. 1). При цьому найменшою втратою маси характеризується матеріал із вмістом часток ВШ (10 мас.ч) + ЗС (40 мас.ч) ($\varepsilon_m = 33,3$ %), що свідчить про гальмування деструкційних процесів і, як наслідок, збільшення термостійкості досліджуваного матеріалу.

Таблиця 1 – Термостійкість КМ з 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 , %
-	576	612	622	636	724	56,0
ВШ (10) + ЗС (40)	576	612	623	640	726	33,3
ВШ (20) + ЗС (30)	576	611	623	636	714	39,6
ВШ (30) + ЗС (20)	592	612	623	637	730	50,6

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

За допомогою кривих ДТА додатково встановлено екзотермічні ефекти, які відбуваються при нагріванні КМ (табл. 2). Найменше значення температури піка екзоэффекту $T_{max} = 514$ К встановлено для епоксидної матриці, що свідчить про нестабільність таких матеріалів в умовах впливу теплового поля. Максимальне значення температури піка екзоэффекту $T_{max} = 525$ К встановлено для матеріалу з вмістом часток ВШ (10 мас.ч) + ЗС (40 мас.ч), при цьому зміщення піка екзоэффекту у область високих температур свідчить про підвищення термостійкості сформованого матеріалу.

Таблиця 2 – Температурні інтервали екзоэффектів згідно ДТА

Вміст наповнювача, q , мас.ч.	Температурні інтервали екзоэффектів				Максимальне значення екзоэффектів, T_{max} , К
	T_n , К	T_k , К	ΔT_1 , К	ΔT_2 , К	
-	464	649	458	2,04	514
ВШ (10) + ЗС (40)	460	663	476	2,89	525
ВШ (20) + ЗС (30)	455	660	483	2,71	521
ВШ (30) + ЗС (20)	457	661	477	2,68	519

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

На основі проведеного термогравіметричного та диференційно-термічного аналізу можна стверджувати, що матеріал із вмістом двокомпонентного бідисперсного наповнювача – ВШ (10 мас.ч) + ЗС (40 мас.ч) характеризується найвищими показниками термостійкості, порівняно з іншими досліджуваними матеріалами.

Отримані дані добре узгоджуються з результатами дослідження теплостійкості та термічного коефіцієнта лінійного розширення композитів. Крім того, в результаті аналізу дилатометричних кривих (рис. 2) у роботі додатково визначали температуру склування (T_c) та усадку КМ (табл. 3), яка відбувається в результаті впливу теплового поля на зразок під час дослідження.

Експериментально встановлено (табл. 3), що серед усього спектру досліджуваних матеріалів максимальним значенням температури склування ($T_c = 333$ К) і найменшою усадкою ($\Delta V = 0,39 \times 10^{-9} \text{ м}^3$) відзначається композит КМ 1, що містить частки ВШ (10 мас.ч.) + ЗС (40 мас.ч.). Додатково, аналіз результатів випробувань показує, що показники теплостійкості системно корелюють зі значеннями температури склування. Як правило, підвищення температури склування приводить до зростання значень теплостійкості досліджуваних матеріалів.

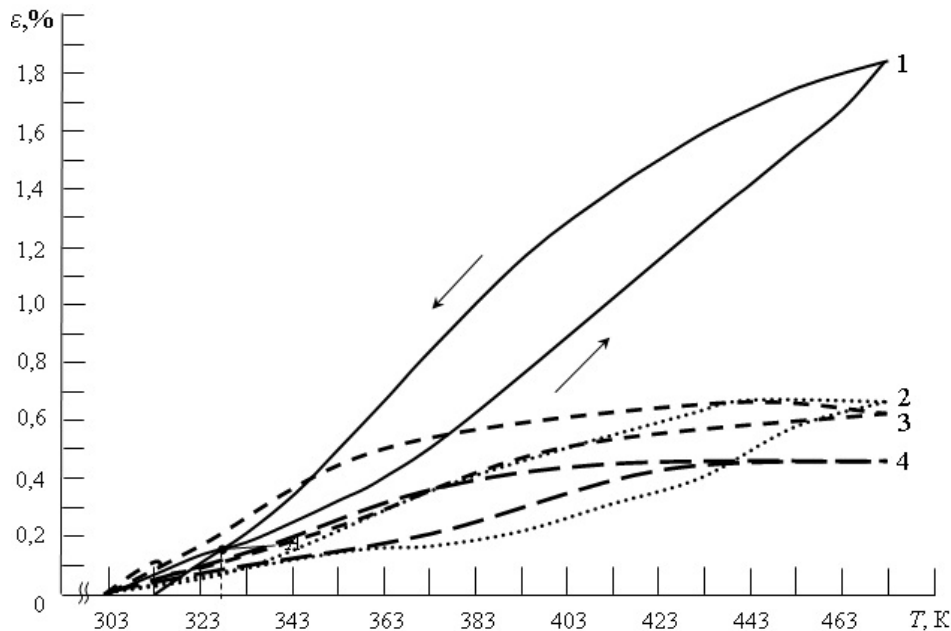


Рисунок 2 – Дилатометричні криві КМ за різного вмісту двокомпонентного бідисперсного наповнювача (q_1+q_2), мас.ч.:

1 – матриця (контрольний зразок); 2 – КМ 1: ВШ (10) + ЗС (40); 3 – КМ 2: ВШ (20) + ЗС (30); 4 – КМ 3: ВШ (30) + ЗС (20)

Таблиця 3 – Теплофізичні властивості КМ

№	Характеристики	Вміст основного і додаткового наповнювачів (q_1+q_2), мас.ч.			
		Матриця	ВШ (20)+ ЗС (30)	ВШ (10)+ ЗС (40)	ВШ (30)+ ЗС (20)
1	Теплостійкість, T , К	341	347	352	350
2	Температура склування, T_c , К	327	323	333	315
3	Усадка, $\Delta V \times 10^{-9} \text{ м}^3$	0,32	0,47	0,39	0,49

Важливим етапом дослідження теплофізичних властивостей є визначення ТКЛР епоксикомпозитів (табл. 4). На основі дилатометричних кривих, які графічно ілюструють залежність величини відносного видовження КМ від температури (рис. 2), обчислювали ТКЛР епоксикомпозитів у вибраних діапазонах температур (табл. 4). Експериментально

доведено зростання ТКЛР КМ під впливом теплового поля, однак інтенсивність збільшення ТКЛР з підвищенням температури зменшується.

Таблиця 4 – Термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) КМ за різних температурних діапазонів випробувань

№	Вміст наповнювача, q, мас.ч.		Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}$, K ⁻¹			
	Основний (ВШ)	Додатковий (ЗС)	Температурні діапазони випробування, ΔT , K			
			303...323	303...373	303...423	303...473
1	Матриця		6,3	6,8	9,9	10,9
2	20	30	3,0	2,9	4,3	5,3
3	10	40	3,0	2,7	3,7	5,2
4	30	20	3,7	2,8	3,8	5,8

Отримані результати узгоджуються з результатами випробувань фізико-механічних властивостей КМ (руйнівні напруження при згинанні, модуль пружності при згинанні, ударна в'язкість), що дозволяє рекомендувати розроблені матеріали у вигляді захисних покриттів для експлуатації при підвищених температурах.

Висновки. На основі результатів проведених досліджень можна констатувати наступне: методом термогравіметричного та диференційно-термічного аналізу встановлено, що композити при нагріванні в діапазоні температур $\Delta T = 576 \dots 730$ К втрачають масу в межах $\varepsilon_m = 33 \dots 56$ %. Максимальне, серед досліджуваних композитів, значення температури піка екзофекту $T_{max} = 525$ К і його найбільше зміщення в область високих температур стосовно матриці (на $\Delta T = 11$ К) встановлено для композиту із вмістом часток вугільного шлаку (10 мас.ч.) та залізного сурику (40 мас.ч.). Це свідчить не лише про поліпшені когезійні властивості, але й про їх термостабільність в умовах впливу теплового поля.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Сапронов О. О. Оптимізація складу захисного покриття методом математичного планування експерименту / О. О. Сапронов // Загальнодержавний міжвідомчий науково-технічний збірник. Конструювання, виробництво та експлуатація сільськогосподарських машин. – Кіровоград : КНТУ. – 2013. – № 43. – Ч. II. – С. 260-267.
2. Букетов А. В. Математическое планирование эксперимента для создания эпоксикомпозитов с улучшенными свойствами / А. В. Букетов, Н. В. Браило, В. Л. Алексенко, А. А. Сапронов // Теоретические и прикладные проблемы математики, механики и информатики : Материалы междунар. науч. конф. (12-14 июня 2014 г., Караганда (Казахстан)). – Караганда : Изд-во КарГУ, 2014. – С. 121-122.
3. Яковлева Р. А. Влияние добавок на процессы термоокислительной деструкции наполненных эпоксиполимеров / Р. А. Яковлева, А. Н. Григоренко, А. М. Безуглый // Вісник КНУТД. – 2005. – Вип. 5 (25). Т.2. – С. 192-196.

REFERENCES

1. Sapronov O. O. Optymizatsiia skladu zakhysnoho pokryttia metodom matematychnoho planuvannia eksperymentu / O. O. Sapronov // Zahalnodержavnyi mizhvidomchyi naukovo-tekhnichnyi zbirnyk. Konstruiuvannia, vyrobnytstvo ta ekspluatatsiia silskohospodarskykh mashyn. – Kirovohrad : KNTU. – 2013. – # 43. – Ch. II. – S. 260-267.
2. Buketov A. V. Matematicheskoe planirovanie ehksperimenta dlya sozdaniya ehpoksikompozitov s uluchshennihmi svoystvami / A. V. Buketov, N. V. Brailo, V. L. Aleksenko, A. A. Sapronov // Teoreticheskie i prikladnihe problemih matematiki, mekhaniki i informatiki : Materialih mezhdunar. nauch. konf. (12-14 iyunya 2014 g., Karaganda (Kazakhstan)). – Karaganda : Izd-vo KarGU, 2014. – S. 121-122.

3. Yakovleva R. A. Vliyanie dobavok na processih termookislitel'noy destrukcii napolnennikh ehpoksipolimerov / R. A. Yakovleva, A. N. Grigorenko, A. M. Bezuglihyj // Visnik KNUTD. – 2005. – Vip. 5 (25). T.2. – S. 192-196.

Браїло Н.В., Бень А.П., Скирденко В.О., Рудакова А.В., Акимов А.В., Белый Л.М. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИКОМПОЗИТОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СЭУ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ СУДОВ

Проанализирована динамика теплофизических свойств композитных материалов при введении различных по природе и дисперсности частиц наполнителей. Методом термогравиметрического и дифференциально-термического анализа установлено, что материал с содержанием частиц ВШ (30 масс.ч) + ЖС (20 масс.ч) характеризуется высокой конечной температурой потери массы $T = 730$ К и одновременно отличается максимальным температурным интервалом экзоефекта, который составляет $\Delta T_1 = 477$ К.

Проанализировано, что наибольшее значение относительной потери массы характерно для эпоксидной матрицы и составляет $\epsilon_m = 56,0$ %. При этом наименьшей потерей массы ($\epsilon_m = 33,3$ %), максимальным значением температуры пика экзоефекта ($T_{max} = 525$ К), максимальным значением температуры стеклования ($T_c = 333$ К) и наименьшей усадкой ($\Delta V = 0,39 \times 10^{-9}$ м³) характеризуется материал с содержанием частиц ВШ (10 масс.ч) + ЖС (40 масс.ч). На основе проведенного анализа установлено, что материал с содержанием двухкомпонентного бидисперсного наполнителя – ВШ (10 масс.ч) + ЖС (40 масс.ч) характеризуется высокими показателями термостойкости по сравнению с другими исследуемыми материалами.

Ключевые слова: эпоксидный композит, теплофизические свойства, наполнитель.

Brailo M.V., Ben A.P., Skirdenko V.O., Rudakova A.V., Akimov A.V., Bilyi L.M. INVESTIGATION OF THERMAL PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITES TO PROTECT THE OPERATION OF SHIPS UNDER EMS

The dynamics of thermal properties of composite materials by the introduction of various nature and particulate fillers. By thermogravimetric and differential thermal analysis showed that the material containing particles of HS (30 mass.%) + LS (20 mass. %) is characterized by high-end mass loss temperature $T = 730$ K and different at the same time the maximum temperature range exo effects which is $\Delta T_1 = 477$ K.

It analyzed that the greatest value of the relative mass loss is typical for epoxy matrix and is $\epsilon_m = 56,0$ %. At the same time the lowest weight loss ($\epsilon_m = 33,3$ %), the maximum temperature exo effects peak ($T_{max} = 525$ K), the maximum value of the glass transition temperature ($T_c = 333$ K), and the lowest shrinkage ($\Delta V = 0,39 \times 10^{-9}$ m³) is characterized by a material containing particles of HS (10 mass. %) + LS (40 mass. %). Based on the analysis found that the material content of the two-component filler bidisperse - HS (10 mass. %) + LS (40 mass. %) is characterized by high thermal stability as compared to other tested materials.

Keywords: epoxy composite, thermal properties, the filler.

© Браїло М.В., Бень А.П., Скирденко В.О., Рудакова Г.В., Акімов О.В., Білий Л.М.

Статтю прийнято
до редакції 8.06.15