

ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 536.2:678.686

DOI: 10.15587/2313-8416.2019.164289

**ВОЗМОЖНОСТИ УСИЛЕНИЯ ПРОЧНОСТИ И СТОЙКОСТИ
ЭПОКСИ-КОМПОЗИТОВ ПУТЁМ НАПОЛНЕНИЯ КАРБИДОМ КРЕМНИЯ
И НИТРИДОМ ТИТАНА**

© Д. Л. Старокадомский, С. В. Головань, Н. В. Сигарёва, А. А. Ткаченко,
Н. М. Мошковская, Л. М. Кохтич, И. И. Гаращенко

Изучены композиты на базе смолы ЭД20+ПЭПА с наполнением микрочастицами SiC, TiN и их смеси с цементом. Выявлены возможности к существенному повышению микротвёрдости – в 1,5–2 раза, модуля при изгибе (в 1,4–1,7 раза), прочности при сжатии (для SiC), стойкости к истиранию и химстойкости (в азотной кислоте и ацетоне\этилацетате). При этом, существенно возрастает огнестойкость композиций и их прочностных свойств

Ключевые слова: эпоксидный композит, прочность, микротвёрдость, термостойкость, диаграммы, набухание в ацетоне, азотной кислоте, усадка

1. Введение

Эпоксидная смола – олигомер с концевыми эпоксидными группами, как правило, отверждаемая аминами и ангидридами. Её изобретение русскими химиками Дианиным и Прилежаевым [1] дало начало применению эпоксидных полимеров. Из десятков видов таких смол наибольшее применение получила смола, называемая ЭД20 в СССР а затем в СНГ – и имеющая разные торговые марки за рубежом (Ероху520, DER33, Raseen и др). Её популярность обусловлена способностью превращаться в прочную долговечную пластмассу в любых (даже малоприспособленных – дорожных, домашних, походных) условиях.

Наполнение порошками карбидов, силикатов и нитридов давно привлекает промышленников и исследователей. Структура этих дисперсий позволяет предположить усиление полимеров после наполнения – в частности за счёт формирования уплотнённых слоёв [2], агрегативно-кластерной структуры наполнителя [3], кристаллов [4]. Такие эпоксидные композиты применяются для ремонта и защиты оборудования и строительных конструкций [5], что обосновывает актуальность их дальнейших исследований.

2. Литературный обзор

Из работ последнего 10-летия, известны статьи индийских и польских учёных в этой области [6, 7]. Синтезированные самостоятельно нановолокна SiC

они распределяли в смоле, с применением диспергирующего ультразвука. СЭМ-фото показывали лучшее распределение после такой обработки, а именно отсутствие крупных кристаллов среди неизменной смолы. Что в свою очередь давало лучшие физ.-мех.-параметры композита (flexural strength and modulus). Модуль рос монотонно с наполнением, тогда как изгибная прочность (flexural strength) имеет максимум в области 0,25 Phr (т.е. 25 мас.частей) SiC. Максимум объяснён оптимальным распределением волокон.

Подобные системы, но с добавкой АБС-резины авторы изучали в [7]. Ударопрочность (impact strength) эпоксидов вырастала примерно на 20 % после введения SiC, а введение резины усиливало эффект до 1.5–2-кратного роста прочности. Авторы [7–9] считают, что на сегодня исследований по системам эпоксид+SiC недостаточно.

Авторы [10] посвятили статью росту огне- и теплостойкости эпокси-композитов с карбидом кремния. Наша работа [11] описала свойства и структуру эпокси-композитов с гипсом, мелом и цементом. Авторы [12] изучили влияние BN и других порошков на износ эпоксидных полимеров.

Между тем, подобные композиты давно и с успехом применяются под различными коммерческими марками – в частности от немецких фирм [8, 9]. Ввиду их высокой дороговизны, научное изучение таких систем с последующим созданием уде-

шевлённых местных аналогов является очень актуальной задачей.

3. Цели и задачи исследования

Цель – изучить практически важные прочностные свойства подобных композитов.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Получить зависимости прочностных параметров композитов с 50 мас % наполнителей – порошков карбида кремния и его 1:1 смеси с цементом, а также нитрида титана.

2. Установить влияние взятых наполнителей на стойкость к нагреву, огню, агрессивным органическим и кислым средам.

4. Материалы и методы

Образцы на базе смолы Эпокси-520 и ПЭПА (5:1) и наполнителей той же массы (50 мас %), готовили вручную без вакуумирования, с прогревом 5 мин при 60 °С после смешивания для удаления пузырьков. Доотверждение проводили через 3–10 дней – при 55–60 °С в течение 6 часов.

Прочностные испытания проводили следующим образом. Прочность при сжатии – с учётом ГОСТ 4651-68, на образцах-цилиндрах диаметром 6,5 мм и высотой 11±1 мм, на прессе LouisShopper. Прочность при изгибе – на пластинках размером 1*5*0.2 см, на машине ДИ-1. Микротвёрдость по Роквеллу – на микротвердомере ПИМ, с определением силы вдавливания стальной полусферы до глубины 10–50 мкм. Адгезия при отрыве – согласно ГОСТ 14760-69, на стальных грибах площадью 5 см², на машине УММ.

Истирание – по массе истёртого композита после 60 проходов по 20 см на наждаке Р60. Фактическая стойкость – величина обратная массе истирания X , определялась по формуле $I = \rho \backslash X \rho_0$ ($\rho \backslash \rho_0$ – соотношение плотностей композита и Н-полимера, X – масса истёртого композита, мг).

5. Набухание и стойкость к агрессивным воздействиям

5.1. Набухание в 25 %-й HNO₃.

Набухание в разбавленной HNO₃, как известно [3], не описывается классической кривой. Набухание полиэпоксида в неконцентрированной азотной кислоте проходит как минимум через две последовательные стадии. Это видно из кривых набухания (рис. 1): первый период активного набухания заканчивается в 5–10 дней или ранее (для состава с SiC). После 5–15 дней стабилизации (квази насыщения) начинается второй этап, который также завершается выходом кривой на плато на 30–40-й день выдержки (или позже как для TiN).

Можно видеть - ненаполненный образец начинает набухать активнее всех и раньше всех (кроме состава с SiC). Уже к 4 дню его степень набухания Q стабилизируется на уровне 4 %. К такому показателю наполненные образцы подходят лишь спустя 3–4 недели. И в дальнейшем наполненные образцы (кроме TiN), в отличие от Н-полимера, демонстрируют устойчивость к набуханию, не выводя показатель степени за пределы 5 %.

Можно заключить – наполнение взятыми дисперсиями приводит к росту стойкости к набуханию в азотной кислоте – особенно в начальный (до 5 дней) период выдержки.

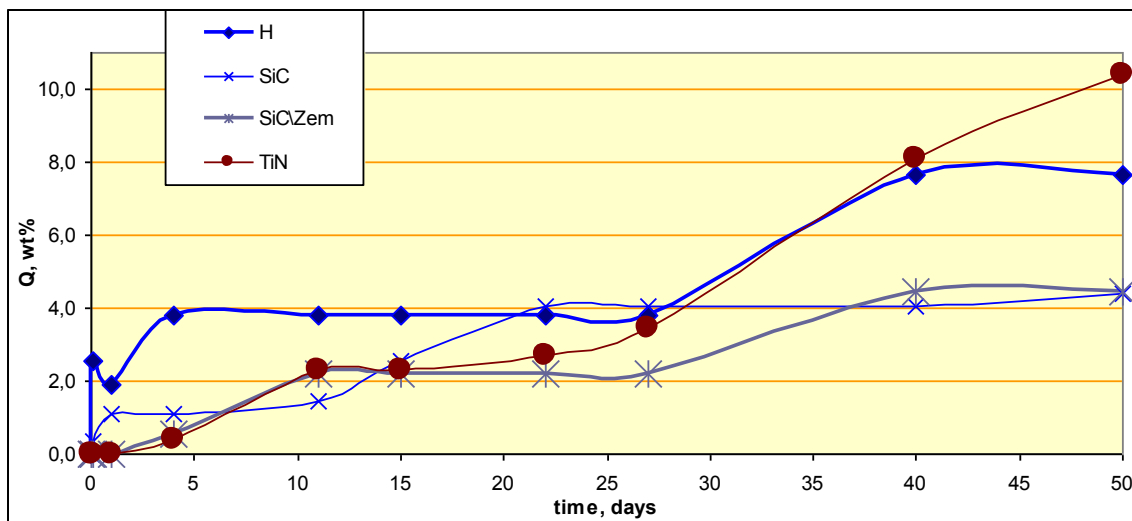


Рис. 1. Кривые набухания композитов в 25 % HNO₃

5.2. Набухание и деструкция в ацетоновом растворителе.

Ацетон и его смесь с этилацетатом («жидкость снятия ногтевого лака») наравне с хлоруглеродами выступают наиболее агрессивной средой для полиэпоксида. Из табл. 1, что ацетон быстро и деструк-

тивно влияет Н-полимер, физически разрушая его за 1–2 суток. Данные наполнители же позволяют кардинально решить проблему деструкции, оставляя композиты цельными даже после длительной выдержки в ацетон-этилацетате. При этом заметно снижается и степень набухания Q .

Таблица 1

Набухание и деструкция в смеси ацетон-этилацетат				
Время, суток	H	SiC	SiC\Zem	TiN
0,025	9,1	3,8	6,5	2,9
0,1	13,3	5,3	8,4	4,0
1	27,3	18,6	14,2	15,0
2	15,2	14,8	6,5	9,9
3	распался	14,8	5,8	9,5
4		8,7	-0,6	4,0

5.3. Огнестойкость композитов

Рост стойкости после наполнения проявляется также в заметном росте огнестойкости – в 1.5–2 раза

(с 1.3 до 2 или 3 секунд, табл. 2). Это происходит за счёт появления большого количества негорючего наполнителя в композите.

Таблица 2

Огнестойкость композитов по времени возгорания от открытого огня (в скобках – характер разгорания)

0-полимер	SiC	SiC/Zement	TiN
1,3 (легкоразгор.)	2 (легкоразгор.)	3 (слаборазгор.)	2 (легкоразгор.)

6. Влияние наполнения на прочность

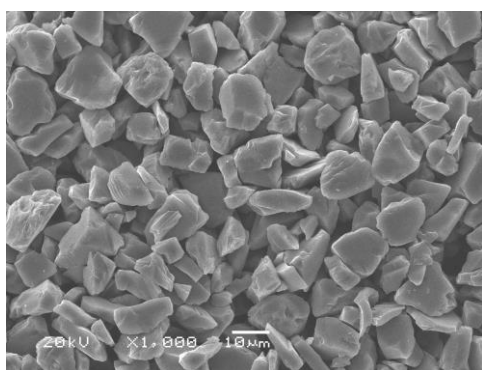
6.1. Усадка и микротвёрдость композитов

СЭМ-Микроскопия проявляет морфологию полимеркомпозита, м гальвное – интересный факт изменения (размельчения и укрупнения) размера микрочастиц наполнителя. Это должно давать влияние на прочность композита (рис. 2).

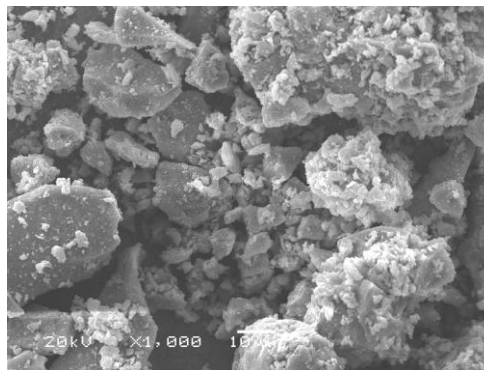
Как видим (табл. 3), ненаполненный полимер (H-полимер) способен выдерживать внедрение

пуансона вплоть до предельных глубин (50 мкм). При этом микротвёрдость возрастает со 100 до 350–400 Н.

Наполненные же составы имеют на 30–50 % высшую микротвёрдость чем у H-полимера. Они в отличие от H-полимера не отличаются пластичностью, хрупко разрушаясь при погружении пуансона свыше 20–30 мкм (лишь образец с TiN выдерживает до 40 мкм).



a



б

Рис. 2. СЭМ-изображения исходного карбида кремния и его частиц в оплимерном композите: а – SiC, сухой исходный; б – Эпоксикомпозит с 50 мас % SiC

Таблица 3

Микротвёрдость наполненных композитов. Обозначения деструкции образцов: X – Хрупко разлетелся, T – треснул

Наполнение	Микротвёрдость 10-50мкм погружения,Н				
	10	20	30	40	50 мкм
H(нет наполнения)	100	150	230	310	380
SiC	150	210	300	420(X)	550(X)
SiC/Zement	200	250	300(X)	X	
TiN	200	270	350	440(T)	550(T)

Исходя из структуры данных порошков можно предположить, что усиливающее и пластифицирующее действие наполнителей может быть более заметно после жёсткой термообработки (например 200–

300 °C), – когда H-образец если и сохраняет микротвёрдость, то теряет пластичность, обугливаясь. Практически важным следствием наполнения можно считать снижение усадки (табл. 4) после наполнения.

Таблица 4

Усадка (мм) цилиндрических образцов высотой 12 мм			
0-полимер	SiC	SiC/Zement	TiN
1,5	0.8	1	1

7. Прочность при сжатии, изгибе и истирании

Как видим, прочность при изгибе снижается после наполнения (табл. 5). Но модуль при изгибе способен существенно повышаться после наполнения – в 1.4–1.7 раз, особенно для случая наполнения

SiC. Композиты с SiC и его смеси с цементом способны несколько повышать прочность и модуль при сжатии (табл. 6). После наполнения вполне ожидаемо растёт и стойкость T к истиранию (табл. 3), хотя и не так существенно как в случае наполнения абразивными порошками (табл. 6).

Таблица 5

Прочность при изгибе образцов		
Наполнитель	Прочность σ , кг/мм ² (% к σ для Ненаполненного полимера)	Модуль*10 ³ , кгс/см ²
Н (0 %-полимер)	10,4 (100 %)	18.5 (100 %)
SiC	–	32.0 (173 %)
SiC/Zement	5,3 (51 %)	25.0 (135 %)
TiN	6,6 (64 %)	28.0 (157 %)

Таблица 6

Прочность при сжатии и истирании			
Наполнитель	Истир X , мг	Факт.стойкость к истиру $T = \rho \setminus X \rho_0$	Нагрузка сжатия (% к Н), и модуль $E \cdot 10^5$ (% к Н)
Н (0 %)	100	0.010 (100 %)	430(100 %), $E=15.6(100 \%)$
SiC/Ц	120	0.013 (130 %)	430 (100 %), $E=17,7(113 \%)$
SiC	130	0.012 (120 %)	470 (109 %), $E=16 (103 \%)$
TiN	140	0.013 (130 %)	370 (86 %), $E=14(90 \%)$

8. Результаты исследования

Результаты показывают малоперспективность в качестве общеусиливающего наполнителя TiN (он усиливает лишь некоторые характеристики), и высокую перспективность SiC и его композиций с водовязущими (на примере цемента М400). В целом же наполнение данными порошками приводит к получению композитов с изменёнными свойствами. Это касается роста химстойкости в агрессивных жидкостях. Также, возможно заметно (в 1,5–2 раза) повысить микротвёрдость, модуль при изгибе, огнестойкость, стойкость к усадке и к истиранию (в 1,3 раза). В некоторых случаях удаётся несколько повысить (до 10–15 %) прочность при сжатии. Наполнение переводит композит из пластичного в хрупко-упругое состояние. Исходя из структуры и свойств данных наполнителей, есть основания прогнозировать заметный рост прочности и пластичности после жесткой (200–300 °С) термообработки. Однако это требует экспериментальных подтверждений, что может быть целью дальнейших работ.

9. Выводы

1. Введение карбида кремния и нитрида титана в эпоксидную смолу позволяет получать седиментационно-стойкие хорошо формуемые и отверждаемые с уменьшенной усадкой массы.

Наполнение взятыми дисперсиями приводит к росту стойкости к набуханию в азотной кислоте – особенно в начальный период (до 5 дней). обнаружено положительное влияние наполнителей на огнестойкость композитов.

2. Наполнение позволяет заметно (в 1.3–2 раза) повысить микротвёрдость композитов, но при этом заметно растёт их хрупкость. Прочность при изгибе существенно (в 1.6–2 раза) падает после наполнения. При этом также существенно возрастает модуль упругости, особенно в случае наполнения карбидом кремния (в 1,73 раза). Прочность при сжатии несколько возрастает для SiC, а модуль – для SiC/Цемент, при этом композит теряет пластичность (особенно для SiC).

Литература

1. Старокадомский Д. Длинный век эпоксидки // Наука и Жизнь. 2018. № 1. С. 66–71.
2. Липатов Ю. С. Физико-химия наполненных полимеров. Киев: Наукова Думка, 1991. 220 с.
3. Старокадомский Д. Л. Некоторые особенности набухания фотополимерных композитов с различным содержанием высокодисперсного кремнезёма // Пластические Массы. 2008. № 2. С. 33–36.
4. Емелина О. Ю. Композиционные полимерные материалы, модифицированные дисперсными наполнителями, применяемые в строительстве и при ремонте техники // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, № 3. С. 128–130.
5. Воронков А. Г., Ярцев В. П. Эпоксидные полимеррастворы для ремонта и защиты строительных изделий и конструкций: уч. пос. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2006. 92 с.

6. Poornima V., Thomas S., Huczko A. Epoxyresin/SiC nanocomposites. Synthesis & characterization // *Kompozyty*. 2010. Vol. 10. P. 11–14.
7. Liquid rubber and silicon carbide nanofiber modified epoxy nanocomposites: Volume shrinkage, cure kinetics and properties / Vijayan P. P., Pionteck J., Huczko A., Puglia D., Kenny J. M., Thomas S. // *Composites Science and Technology*. 2014. Vol. 102. P. 65–73. doi: <http://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.07.017>
8. Ishchenko A., Radionenko A., Ischenko E. Tribotechnical research into friction surfaces based on polymeric composite materials // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 6, Issue 12 (90). P. 12–19. doi: <http://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.114367>
9. Reshetnyk M., Starokadomsky D., Ishenko A. Filling with the Graphene Nanoplates as a Way to Improve Properties of Epoxy-Composites for Industrial and Geophysical Machinery // *American Journal of Physics and Applications*. 2017. Vol. 5, Issue 6. P. 120–125. doi: <http://doi.org/10.11648/j.ajpa.20170506.19>
10. Огнетеплостойкие эпоксидные композиты, наполненные карбидом кремния / Каблов В. Ф., Лифанов В. С., Логвинова М. Я., Кочетков В. Г. // *Современные проблемы науки и образования*. 2013. № 6. С. 10–17.
11. Старокадомский Д. Физико-механические свойства и микро-наноструктура эпоксидных композитов, наполненных гипсом, мелом и цементом // *Композиты и Наноструктуры*. 2018. Т. 10, № 1 (37). С. 45–57.
12. Влияние мелкодисперсных наполнителей (BN, SiO₂, Cr₂O₃, омиакарб, железный порошок) на износ эпоксидных и эпоксидно-каучуковых полимеров / Золотарёва В. В., Григоренко Т. И., Кочергин Ю. С., Самойлова Е. Э. // *Современные строительные материалы*. 2013. № 1 (99). С. 108–114.

*Рекомендовано до публікації д-р хім. наук Воронін Є. П.
Дата надходження рукопису 11.12.2018*

Старокадомский Дмитрий Львович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Отдел композиционных материалов, Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко Национальной академии наук Украины, ул. Генерала Наумова, 17, г. Киев, Украина, 03164
E-mail: Km80@ukr.net

Головань Сергей Владимирович, научный сотрудник, Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины, Харьковское шоссе, 48, г. Киев, Украина, 02160, Консультант ОКМ ИХП НАН по проблемам полимеризации эпоксидов
E-mail: sergeyGolovan@rambler.ru

Сигарёва Надежда Владимировна, аспирант, Отдел композиционных материалов, Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко Национальной академии наук Украины, ул. Генерала Наумова, 17, г. Киев, Украина, 03164
E-mail: Microft2@ukr.net

Ткаченко Александр Алексеевич, ведущий инженер, Отдел композиционных материалов, Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко Национальной академии наук Украины, ул. Генерала Наумова, 17, г. Киев, Украина, 03164

Мошковская Надежда Михайловна, инженер, Отдел композиционных материалов, Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко Национальной академии наук Украины, ул. Генерала Наумова, 17, г. Киев, Украина, 03164

Кохтыч Людмила Михайловна, научный сотрудник, Отдел когерентной и квантовой оптики, Институт Физики Национальной академии наук Украины, пр. Науки, 46, г. Киев, Украина, 03028, ассистент, кафедра энергетических систем, Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского", пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056
E-mail: kokhtych@gmail.com

Гарашенко Иван Иванович, ведущий инженер, отдел композиционных материалов, Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко Национальной академии наук Украины, ул. Генерала Наумова, 17, г. Киев, Украина, 03164