

## Вплив природи наповнювачів і ультрафіолетового опромінення на механічні властивості епоксикомпозитних покриттів

А. В. Букетов<sup>а</sup>, П. Д. Стухляк<sup>а</sup>, І. Г. Добротвор<sup>а</sup>, М. М. Митник<sup>а</sup>,  
М. А. Долгов<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Тернопільський державний технічний університет ім. Івана Пулюя, Тернопіль, Україна

<sup>б</sup> Інститут проблем міцності ім. Г. С. Писаренка НАН України, Київ, Україна

*Досліджено вплив ультрафіолетового опромінення, фізичної природи та вмісту дисперсних наповнювачів на механічні властивості композитів. Установлено, що внаслідок ультрафіолетового опромінення епоксидних композицій адгезійна міцність захисних покриттів знижується, а когезійна підвищується. Доведено, що це зумовлено зміною перебігу фізико-хімічних процесів на межі поділу фаз наповнювач-епоксидний олігомер, внаслідок чого навколо дисперсних частинок у матриці формуються зовнішні поверхневі шари, що мають значну протяжність і високий ступінь зшивання.*

**Ключові слова:** епоксикомпозитні покриття, наповнювач, повзучість, модуль пружності, адгезійна міцність.

**Вступ.** Останні досягнення у галузі полімерного матеріалознавства дозволяють створювати композитні матеріали (КМ) і захисні покриття на їх основі із заданим комплексом експлуатаційних характеристик [1]. Важливе значення у цьому плані має використання різних методів модифікування композитів на попередній стадії їх формування зовнішніми енергетичними полями. Перспективним є опромінення полімерних композицій, зокрема епоксидних олігомерів ультрафіолетом, що дозволяє суттєво поліпшити властивості КМ [2].

На даний час найбільш інтенсивно розвиваються нові методи активації фізико-хімічних процесів, які пов'язані з можливістю керування структуроутворенням КМ шляхом використання ультрафіолетового опромінення (УФО). Зокрема, УФО епоксидних композицій на початковій стадії їх формування (до введення твердника) є перспективним як із технологічної, так і з практичної точок зору. Водночас важливо вибрати вміст і фізичну природу дисперсного наповнювача, що також є умовою створення епоксикомпозитів із підвищеними експлуатаційними характеристиками. Виходячи з цього, встановлення закономірностей і вивчення механізму впливу УФО і фізичної природи наповнювачів у комплексі на процеси структуроутворення КМ і їх механічні властивості – актуальна задача сучасного полімерного матеріалознавства.

Мета роботи – встановити основні закономірності впливу наповнювачів, що мають різну фізичну природу, і УФО на механічні властивості епоксикомпозитних матеріалів.

**Матеріали і методи досліджень.** Об'єктом дослідження служили полімеркомпозитні матеріали на основі епоксиданового олігомера марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується високою адгезійною та когезійною міцністю, незначною усадкою і технологічністю при нанесенні на довговимір-

ні поверхні складного профілю. Для зшивання епоксидних композицій використовується твердник ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78). Як наповнювачі вибираються порошки з дисперсністю від 20 до 40 мкм, що мають різну хімічну природу. Це, зокрема, газова сажа (ГС) (феромагнетик), оксид хрому (парамагнетик), електрокорунд (діамагнетик).

Затвердіння КМ проходить за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримка протягом 2 годин за температури  $T = 293 \pm 2$  К; нагрівання зі швидкістю 3 град/хв до температури  $T = 443$  К і витримка протягом 2 годин; повільне охолодження до температури  $T = 293 \pm 2$  К. Із метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували протягом 60 годин на повітрі за температури  $T = 293 \pm 2$  К.

Зауважимо, що після гідродинамічного поєднання інгредієнтів композицій (до введення твердника) проводили УФО за допомогою спеціально розробленого ультрафіолетового випромінювача з використанням бактерицидної лампи ДРБ-8-1 [3]. Довжина хвилі ультрафіолетових променів складала 254 нм, робоча напруга – 220 В, частота струму – 50 Гц, потужність – 15 Вт. Тривалість опромінення композицій (без твердника) становила  $t = 20 \pm 0,2$  хв. Опрямінували композиції масою  $200 \pm 10$  г у тонкому шарі товщиною 25...30 мм.

При дослідженні адгезії захисних покриттів до металевої поверхні вивчали вплив вмісту та природи наповнювача в композиті на руйнівне напруження при рівномірному відриві пари склеєних зразків. Дослідження проводили шляхом вимірювання опірності відриву адгезійних з'єднань сталейних зразків на розривній машині Р-5 при швидкості навантаження 10 Н/с (рис. 1). Вміст дисперсного наповнювача змінювали від 5 до 80 мас. ч на 100 мас. ч епоксидного зв'язуючого.

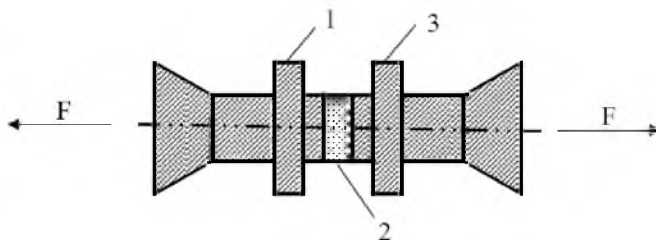


Рис. 1. Зразок для дослідження адгезійної міцності покриттів: 1, 3 – основа зі сталі Ст. 3; 2 – епоксикомпозитне покриття.

Модуль пружності і когезійну міцність захисних покриттів при розтязі досліджували за методикою, що описана раніше [4, 5]. Для цього використовували стандартний плоский зразок (ГОСТ 3248-81) зі сталі Ст. 3, на який до половини довжини робочої частини з обох сторін основи симетрично наносили покриття. Товщина металевої основи  $2H$  становила 1 мм, товщина покриттів  $h$  від зразка до зразка змінювалась у діапазоні 0,40...0,45 мм. Перед проведенням досліджень на розривній машині FM-1000 на зразок наклеювали тензодатчики КФ-5П для визначення деформацій основи і покриття. При розтязі зразка спочатку визначається деформація основи і після досягнення нею деякого рівня  $\varepsilon$  – відповідне їй зусилля  $P_s$ . Далі контролюється деформація основи на ділянці під покриттям і після досягнення

нею рівня  $\varepsilon$  – відповідне їй зусилля  $P_{s-c}$ . Потім визначається модуль пружності:

$$E_c = E_s \frac{H}{h} \left( \frac{P_{s-c}}{P_s} - 1 \right).$$

При подальшому розтязі зразка визначається когезійна міцність покриття при його розтріскуванні.

Ступінь зшивання композитів визначається за вмістом у зразку гель-золь-фракції за допомогою екстрактора Сокслета, що працює в автоматичному режимі [6]. Зразки для досліджень вибираються приблизно однакового об'єму та маси (1,0...1,2 г).

**Аналіз експериментальних результатів дослідження.** Вище експериментально встановлено, що адгезійна міцність епоксидної матриці становить 39 МПа (рис. 2). Введення наповнювачів діа- та парамагнітної природи при оптимальному вмісті (20...50 мас. ч на 100 мас. ч зв'язуючого) забезпечує зростання адгезійної міцності композитів на 15...22 МПа залежно від природи дисперсного наповнювача. Збільшення вмісту наповнювачів суттєво не підвищує адгезійну міцність наповнених епоксикомпозитів.

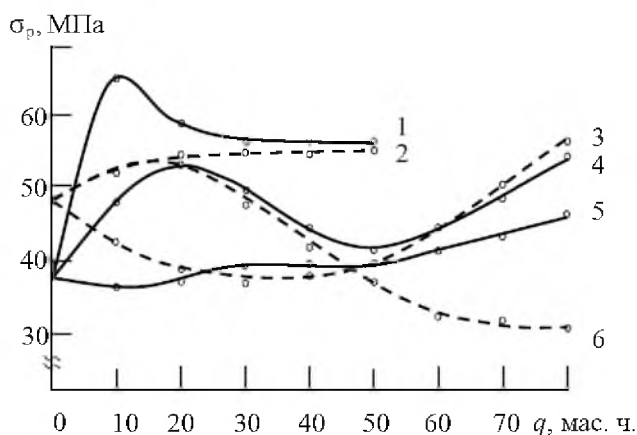


Рис. 2. Залежність адгезійної міцності КМ від вмісту наповнювачів на 100 мас. ч епоксидної смоли ЕД-20: 1, 2 – газова сажа; 3, 4 – оксид хрому; 5, 6 – електрокорунд. (Штрихові лінії – адгезійна міцність модифікованих ультрафіолетовим опроміненням КМ.)

Цікавим із наукової і практичної точок зору є проведення досліджень адгезійної міцності КМ після попереднього УФО гетерогенних систем. Відомо, що УФО поряд з іншими видами обробки композицій (радіаційна, ультразвукова) забезпечує збільшення внутрішньої енергії та ентропії системи [7]. Це призводить до активації ланцюгів макромолекул з утворенням під впливом опромінення вільних радикалів і подальшою їх рекомбінацією у процесі зшивання зв'язуючого.

Експериментально показано, що внаслідок попередньої обробки епоксидної смоли УФО адгезійна міцність епоксидної матриці зростає на  $10 \pm 0,2$  МПа (рис. 2). Введення дисперсного наповнювача феромагнітної природи (ГС) до 5 мас. ч на 100 мас. ч необробленого зв'язуючого забезпечує зростання

адгезійної міцності до 65,2 МПа. Зі збільшенням вмісту ГС адгезійна міцність знижується, що зумовлено зменшенням змочуваності наповнювача у системі та високими показниками залишкових напружень. Установлено, що оптимальний вміст дисперсних частинок пара- (оксид хрому) та діамантної (електрокорунд) природи знаходиться у межах 40...60 мас. ч на 100 мас. ч зв'язуючого, при цьому адгезійна міцність становить 42...48 МПа. Збільшення вмісту цих наповнювачів не призводить до суттєвого підвищення адгезійної міцності відносно епоксидної матриці (рис. 2).

Отже, попереднє УФО композицій призводить до зменшення адгезійної міцності захисних покриттів зі збільшенням вмісту наповнювачів, особливо при наповненні матеріалу дисперсними частинками оксиду хрому та електрокорунду. На наш погляд, попереднє УФО епоксидної смоли дає позитивний ефект лише при обробці композицій з оптимальною товщиною, тому її доцільно використовувати при модифікуванні покриттів безпосередньо на елементах конструкцій.

Неопромінені й опромінені ультрафіолетом епоксидні композиції досліджувалися як захисні покриття, що нанесені на сталь Ст. 3. При дослідженні зразків на розтяг установлено, що попереднє (до введення твердника) УФО призводить до збільшення жорсткості захисних покриттів і, як наслідок, когезійної міцності порівняно з неопроміненними матеріалами. Результати отриманих досліджень наведено на гістограмах (рис. 3).

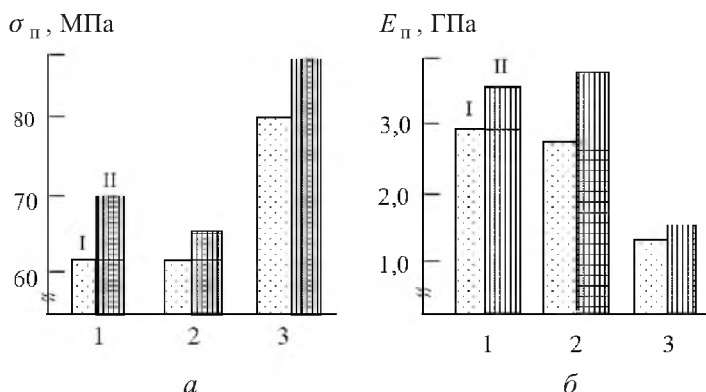


Рис. 3. Вплив УФО і природи наповнювачів на когезійну міцність (а) і модуль пружності (б) захисних покриттів (вміст наповнювача становить 50 мас. ч на 100 мас. ч смоли ЕД-20): 1 – газова сажа; 2 – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – електрокорунд (I – матеріал без УФО; II – матеріал після УФО).

Із наступним нанесенням захисних покриттів на метал підвищуються когезійна міцність на 9...16%, модуль пружності – на 14...32% залежно від фізичної природи введеного в епоксидний олігомер дисперсного наповнювача (рис. 3). Зміна механічних властивостей епоксидних композитів після УФО зумовлена тим, що у процесі такої модифікації активуються макромолекули епоксидної смоли з утворенням вільних радикалів. Такі радикали є більш рухливими порівняно з макромолекулами олігомера і активніше взаємодіють із центрами на поверхні дисперсних частинок. Це, у свою чергу, забезпечує підвищення ступеня зшивання матриці у зовнішніх поверхневих шарах (ЗПШ) і, як наслідок, поліпшуються механічні властивості матеріалів.

## Вміст гель-фракції (%) необроблених і модифікованих УФО композитів

Природа наповнювача	Вміст наповнювача	Не оброблений УФО	Модифікований УФО
Матриця	–	95,12	95,55
ГС (ферромагнетик)	10	97,23	96,74
	30	97,32	96,61
	50	96,83	97,95
Оксид хрому (парамагнетик)	10	97,24	97,14
	30	97,48	97,19
	50	98,17	98,43
Електрокорунд (діамагнетик)	10	96,47	96,08
	30	96,97	96,68
	50	97,68	95,49

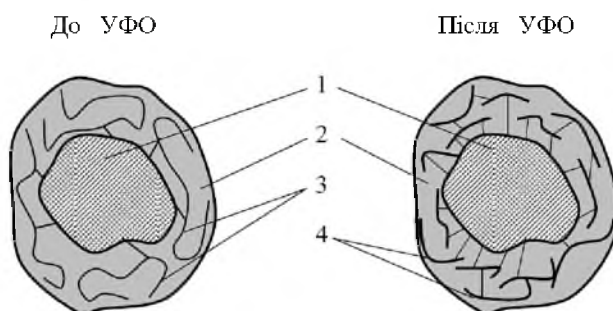


Рис. 4. Схема формування зовнішніх поверхневих шарів у результаті УФО: 1 – наповнювач; 2 – поверхневий шар; 3 – макромолекули; 4 – активні радикали.

Відомо [7], що адсорбційна взаємодія між твердим наповнювачем і полімером призводить до формування ЗПШ, властивості яких суттєво відрізняються від властивостей макромолекул в об'ємі полімеру. Товщина ЗПШ залежить від енергії взаємодії компонентів полімеркомпозита. При цьому структурний вплив наповнювача на процеси полімеризації, а отже, адгезійна та когезійна міцність матеріалу залежать від активності дисперсних частинок. Ступінь зшивання таких шарів, у свою чергу, визначається кількістю фізичних і хімічних зв'язків між макромолекулами полімеру та поверхнею дисперсних частинок. Оскільки вільні радикали є рухливішими, ніж вихідні макромолекули епоксидної смоли, можна говорити про інтенсифікацію їх взаємодії з активними центрами на поверхні дисперсних частинок. У процесі зшивання КМ після УФО на межі поділу фаз наповнювач – епоксидний олігомер утворюються ЗПШ зі значно більшою протяжністю і високим ступенем зшивання порівняно зі ЗПШ у матриці немодифікованих матеріалів (рис. 4).

Для підтвердження висловлених вище теоретичних положень додатково досліджувався вміст гель-золь-фракції у КМ після УФО при різному вмісті дисперсного наповнювача з різною фізичною природою. Установлено, що вміст гель-фракції у композитах достатньо високий і становить 95...98% залежно від тривалості УФО і природи наповнювача (таблиця). Введення наповнювача у немодифікований зв'язуючий забезпечує зростання гель-фракції КМ



на 2...3%, що свідчить про активний вплив дисперсних частинок на формування ЗПШ у матриці навколо частинок наповнювача, які збільшують ступінь зшивання зв'язуючого і покращують фізико-механічні властивості КМ.

Експериментально встановлено (таблиця), що вміст гель-фракції в епоксидній матриці зменшується після УФО композицій при незначному вмісті наповнювача у системі (до 30 мас. ч на 100 мас. ч епоксидної смоли). Зі збільшенням вмісту феро- (ГС) і парамагнітного (оксид хрому) наповнювача до 50 мас. ч на 100 мас. ч смоли ЕД-20 підвищується вміст гель-фракції у КМ. На наш погляд, це пов'язано з явищем "тіньового ефекту" та процесами утворення і рекомбінації вільних радикалів при УФО і після нього при зшиванні матеріалу (постефект). При УФО матеріалу відбувається активація олігомерних макромолекул з утворенням активних радикалів. Ланцюгова реакція активації і рекомбінації вільних радикалів продовжується і після закінчення УФО композицій [3]. Такий постефект призводить до суттєвого збільшення кількості фізичних та хімічних зв'язків між центрами на поверхні частинок і активними радикалами і залежить від топології та активності поверхні наповнювача. Окрім того, УФО також активізує поверхню дисперсної добавки за рахунок зростання ентальпії твердої частинки, яка при цьому втрачає вільні електрони. Такі ефекти призводять до інтенсивнішої взаємодії наповнювача з вільними активними радикалами. Із даних таблиці видно, що оптимальний вміст наповнювача (ГС і оксид хрому) складає 50 мас. ч на 100 мас. ч смоли ЕД-20. Введення меншої кількості дисперсних частинок у КМ не забезпечує повної рекомбінації вільних радикалів у матриці, що сприяє зростанню вмісту золь-фракції. Зауважимо, що використання як наповнювача електрокорунду одночасно з УФО не призводить до зростання вмісту гель-фракції у КМ. Це пов'язано з недостатньою кінетичною і термодинамічною активністю частинок електрокорунду, що викликає агрегацію частинок у зв'язуючому, внаслідок чого формується структура КМ із дефектами і повіряними вклученнями.

## Висновки

1. Установлено, що введення феромагнітних наповнювачів у епоксидну матрицю дозволяє збільшити адгезійну міцність покриттів на 10...15 МПа порівняно з частинками пара- та діамагнітної природи. Попереднє опромінення епоксидної смоли ультрафіолетом знижує адгезійну міцність покриттів незалежно від фізичної природи дисперсного наповнювача.

2. Показано, що ультрафіолетове опромінення епоксидних композицій забезпечує збільшення когезійної міцності покриттів. Це у першу чергу зумовлено формуванням навколо дисперсних частинок зовнішніх поверхневих шарів значної товщини і протяжності.

3. Доведено, що введення оптимального вмісту наповнювачів (до 50 мас. ч на 100 мас. ч зв'язуючого) забезпечує утворення максимальної кількості фізичних і хімічних зв'язків між дисперсними частинками та олігомером і між олігомером та металевою поверхнею.

Роботу виконано за рахунок бюджетних коштів Державного фонду фундаментальних досліджень України.

## Резюме

Исследовано вплив ультрафіолетового облучення, фізической природи и содержания дисперсных наполнителей на механические свойства компози- тов. Установлено, что вследствие ультрафиолетового облучения эпоксидных композиций адгезионная прочность снижается, а когезионная прочность за- щитных покрытий повышается. Показано, что это обусловлено изменением физико-химических процессов на границе раздела фаз наполнитель–эпоксид- ный олигомер, вследствие чего вокруг дисперсных частиц в матрице форми- руются внешние поверхностные слои значительной протяженности и с высо- кой степенью сшивания.

1. *Fortelny I. and Zivny I.* Theoretical description of steady droplet size in polymer blends containing a compatibilizer // *Polymer*. – 2000. – **41**. – P. 6865 – 6897.
2. *Лицов М., Лицов А., Максимова О.* Застосування полімеризаційноздатних рідких систем та двошарових полімерних стрічок з активною поверхнею для протикорозійного захисту трубопроводів // *Фіз.-хім. механіка мате- ріалів*. – 2004. – **1**, № 4. – С. 396 – 400.
3. *Букетов А. В., Стухляк П. Д., Кальба Є. М.* Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів. – Тернопіль: Збруч, 2005. – 182 с.
4. *Ляшенко Б. А., Шаривкер С. Ю., Цыгулев О. В. и др.* Методика опреде- ления механических характеристик композиции металл–защитное покры- тие // *Пробл. прочности*. – 1989. – № 8. – С. 113 – 115.
5. *Долгов Н. А.* Метод определения модуля упругости газотермических покрытий // *Порошк. металлургия*. – 2004. – № 7/8. – С. 110 – 115.
6. *Практикум по химии и физике полимеров* / Под ред. М. А. Куренкова. – М.: Химия, 1995. – 256 с.
7. *Новейшие инструментальные методы исследования структуры полиме- ров* / Под ред. Дж. Кенига. – М.: Мир, 1982. – 420 с.

Поступила 04. 04. 2008