УДК 667.64:678.026

ВПЛИВ ПОРИСТОСТІ У СИСТЕМІ ЕПОКСИДНА МАТРИЦЯ–ПОЛІВІНІЛОВИЙ СПИРТ–ДИСПЕРСНИЙ НАПОВНЮВАЧ НА УДАРНУ В'ЯЗКІСТЬ

П. Д. СТУХЛЯК, К. М. МОРОЗ

Тернопільський національний технічний університет ім. Івана Пулюя

Досліджено утворення пор під час формування системи епоксидна матриця–полівініловий спирт–дисперсний наповнювач і їх вплив на ударну в'язкість. Визначено оптимальне співвідношення компонентів для отримання матеріалу із заданими властивостями.

Ключові слова: *епоксидний олігомер, поліетиленполіамін, композитний матеріал, полівініловий спирт, взаємопроникальні полімерні сітки, ударна в'язкість, дисперсний наповнювач.*

Композитні матеріали (КМ) поширені практично в усіх галузях промисловості України завдяки міцності, твердості, теплотривкості, тривкості до впливу агресивних середовищ, низькій вартості, розвинутій сировинній базі тощо. Вони підвищують надійність устаткування, знижують енергометалоємність та вартість виробів, збільшують ресурс роботи машин і агрегатів. Тут перспективні композити на основі епоксидної в'язі. Сьогодні до експлуатаційних характеристик таких КМ ставлять підвищені вимоги [1]. В окремих випадках для поліпшення експлуатаційних властивостей устаткування використовують КМ у вигляді покривів. За певних умов експлуатації необхідно створювати матеріали з відповідним видом пор і заданою пористістю. Керувати останньою можна, вводячи в олігомерну матрицю дисперсні наповнювачі різних концентрацій та хімічної природи, пластифікатори або високомолекулярні додатки [2]. Під час формування матеріалу такі високомолекулярні домішки можуть вимиватись відповідним розчинником у заданих технологічних умовах, утворюючи так мережу відкритих порожнин (пор). Крім того, використовуючи термопластичні додатки, вдається отримати матеріали, які на межі поділу фаз сформують перехідну зону зі структурою типу взаємопроникальних полімерних сіток (ВПС). Тоді з'являється можливість поліпшити навантажувальну здатність епоксикомпозитів, особливо під знакозмінними динамічними навантаженнями [3, 4].

Мета роботи – дослідити вплив вмісту полівінілового спирту та температурно-технологічних режимів формування матеріалу на кількість пор та їх вплив на ударну в'язкість КМ.

Матеріали та методика випробувань. Вивчали епоксидний олігомер марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84). Для зшивання використали поліетиленполіамін (ТУ 6-05-241-202-78), як лінійний полімер – термопласти, зокрема, полівініловий спирт (ПВС) фірми Mowiol марки 10-98 та вітчизняний 16/2. Наповнювач – оксид хрому зелений (ГОСТ 2912-79) дисперсністю 2...5 μm.

Застосовували 10 та 25%-ні розчини ПВС. Для в'язі стехіометричне співвідношення компонентів становило: 100 mass.% олігомера ЭД-20 + 10 mass.% тверд-

Контактна особа: К. М. МОРОЗ, e-mail: moroz1985@gmail.com

ника. Вміст наповнювача змінювали від 2 до 200 mass.% на 100 mass.% в'язі. Концентрація ПВС у перерахунку на суху масу становила 2,6 mass.% на 100 mass.% в'язі (тут і далі концентрацію компонентів подано у mass.% на 100 mass.% в'язі), оскільки саме за такої кількості спостерігали високу пористість [5]. Зразки формували шляхом гідродинамічного суміщення компонентів двома різними методами з подальшою витримкою при температурі 293±2 K впродовж 24 h. За першим методом (М1) модифікували наповнювач безпосередньо самим олігомером із подальшим введенням розчину ПВС і далі – твердника. Другий метод (М2) передбачає модифікування наповнювача ПВС і введення отриманої суміші в епоксидний олігомер. Кожен метод передбачає використання як 10-, так і 20%-го розчину ПВС. Термообробляли за нагрівання зі швидкістю V = 3 K/min до 393 K і витримували впродовж 2,0 h з подальшим повільним охолодженням до 293 ± 2 K. Щоб стабілізувати структурні процеси, зокрема, видалити залишки полівінілового спирту і розкрити пори, виконували двостадійну термообробку у водяному середовищі, яке для ПВС при температурі кипіння води є розчинником. Така обробка полягає у кип'ятінні композиту впродовж 2,0 h у дистильованій воді. Після цього зразки поміщали вдруге у свіжу дистильовану воду, кип'ятили впродовж 2,0 h, висушували при 393 K і охолоджували до 293 K.

Міцність матеріалу під час удару досліджували за допомогою маятникового копра згідно з ГОСТ 4765-73. Пористість зразків визначали шляхом порівняння густини матеріалу матриці з дисперсним наповнювачем і умовної густини матеріалу зразка:

$$P = (1 - \rho_v / \rho_t) \cdot 100\% , \qquad (1)$$

де ρ_v – умовна густина матеріалу зразка, g/cm^3; ρ_t – густина матеріалу матриці, g/cm^3.

Обговорення результатів. На першому етапі досліджували вплив вмісту розчину ПВС на пористість матеріалу. Слід зауважити, що після 24 h витримки за кімнатної температури зразки все ще зберігали пластичність завдяки великій кількості розчинника. Тому їх піддавали термообробці також у водяному середовищі. Внаслідок цього густина матеріалу зменшилась у 1,1–2,9 рази, що пов'язано з виникненням пор під час його формування (табл. 1).

Аналізуючи отримані результати, можна констатувати, що максимальною пористістю 65...74% володіє матеріал із вмістом ПВС від 2,6 до 3 mass.% на 100 mass.% епоксидного олігомера. У такому діапазоні концентрацій зразки також мають стабільні фізико-механічні характеристики, про що свідчить їх стала маса під час термообробки (табл. 1). Очевидно, таке співвідношення компонентів для цих композитів оптимальне. Тут структуроутворення супроводжується формуванням ВПС у результаті суміщення двох видів молекулярних структур. Ймовірність утворення ВПС вища у полімерів з хорошою сумісністю. Для дослідження структури матеріалу використовували сканівну електронну мікроскопію.

Аналіз фотографій зразків із в'язі, модифікованої ПВС, свідчить про відсутність фазових утворень для ненаповненої епоксидної смоли. Електронною растровою мікроскопією встановлено, що фази під час модифікування розчином ПВС утворюють області розміром близько $3 \cdot 10^{-8}$ m. Міжфазні межі під час наповнення ПВС розмиті, що вказує на достатню сумісність ПВС і в'язі.

Розмита зона на межі фазових включень після введення у в'язь ПВС свідчить про те, що у зоні поділу фаз може відбуватися взаємне проникнення компонентів. Цьому також сприяє додаткова термічна обробка. Для підтвердження виникнення взаємопроникальних полімерних сіток використовували метод термомеханічного аналізу і частотної релаксометрії. Виникнення ВПС підтвержено авторами [2], які незалежно експерементально й теоретично розрахували ефективну густину сітки V_s за відношенням компонентів у суміші:

$$V_s = \rho / M_s . \qquad (2)$$

Таблиця 1. Залежність пористості матеріалу від вмісту розчину ПВС

Вміст ПВС, mass.%	Початкова маса, g	Маса зразків після двох циклів термообробки, g	Втрата маси, %	Густина, g/cm^3	Вміст пор, %
1	10,2	10,15	0,5	1	13,4
2	10,5	10,45	0,5	0,93	20
2,4	22,8	22,7	0,4	0,83	28,5
2,6	22	22,7	–	0,41	65
3	10,1	10,15	–	0,30	74
4	10,5	10,4	0,95	0,45	61,6
5	10,6	10,5	0,94	0,75	35,6
6	10,6	10,4	2,4	0,82	29,5
7	11,3	10,9	3,5	0,9	22,5
8	11	10,7	2,7	0,87	25,4
9	10,9	10,6	2,75	0,91	21,8
10	11,1	10,8	2,7	0,82	29,1
25	13,9	13,6	2,1	0,97	16,4
30	15,9	14,3	10	0,99	15
35	16,2	14,4	11	0,99	15
40	17,9	15,3	14,5	0,99	16,3
50	22,9	20,6	10	0,97	23
60	25,1	Різке зниження фізико-механічних характеристик			
80	31,6				
90–92	28,4				

Якщо експериментальне значення V_s перевищує розраховане за відношенням вихідних компонентів V_{sv}, то можна констатувати взаємопроникнення з утворенням ВПС. Під час наповнення ПВС значення V_s значно перевищує V_{sv} ($0{,}536 \cdot 10^{-6}$ mol/cm^3). Отже, ця полімерна система утворює ВПС. Матеріал на основі двох полімерів, які утворюють ВПС, має одну температуру склування. Бінарні полімер-полімерні системи, які не формують ВПС, мають дві такі температури (T_s): матриці і наповнювача. Дослідження параметра T_s може бути додатковим доказом взаємопроникнення полімерів.

Температура склування модифікованої в'язі знаходиться між значенням T_s немодифікованої в'язі (403 K) і температурою склування ПВС (350 K). Ця температура знижується з 395 до 374 K зі збільшенням вмісту ПВС (табл. 2). Отже, після введення ПВС у в'язі утворюються взаємопроникальні полімерні сітки. Частотна релаксометрія виявила один пік на кривій залежності тангенса механічних втрат від температури, який знаходиться між температурою склування матриці і наповнювача, що підтверджує виникнення ВПС.

Таким чином, методами термомеханічного аналізу, частотної релаксометрії і електронної растрової мікроскопії встановлено, що після введення ПВС у матрицю виникають взаємопроникальні полімерні сітки. Зауважимо, що ПВС – лінійний термопластичний полімерний матеріал, а епоксидна матриця – сітковий, то-

му під час зшивання виникають взаємопроникальні сітки типу напів-ВПС. Така полімерна система має структуру “змія у ящику” [6]. Оскільки доказано можливість виникнення взаємопроникальних полімерних сіток під час модифікування в’язі розчином ПВС, то надалі можна використати рівняння, які описують поведінку матеріалів на основі цих сіток. Для визначення ступеня зшивання температуру склування розраховують за двома рівняннями [6]:

$$\frac{1}{T_{s.r}} = \frac{W_1}{T_{s_1}} + \frac{W_2}{T_{s_2}}, \tag{3}$$

$$T_{s.sr} = W_1 \cdot T_{s_1} + W_2 \cdot T_{s_2}, \tag{4}$$

де T_{s_1} і T_{s_2} – температури склування полімерів 1 і 2; W_1 і W_2 – відповідно їх масові частки; $T_{s.r}$ і $T_{s.sr}$ – відповідно розрахункова і середня температури склування матеріалу.

Таблиця 2. Залежність температури склування від ступеня наповнення в’язі полівініловим спиртом

Температура, T_s	Концентрація ПВС, mass.% на 100 mass.% в’язі							
	0	1	2	3	4	5	7,5	10
Експериментальне значення	403	395	393	390	387	385	380	375
Розраховане із рівняння (3)	403	402,4	401,8	401,2	400,6	400,1	398,7	397,5
Розраховане із рівняння (4)	403	402,4	402,0	401,5	400,0	400,5	399,5	398,2

Оскільки ступінь зшивання підвищується внаслідок взаємопроникнення, то для визначення його збільшення можна використати рівняння Ді Бенедетто [6]:

$$\frac{T_s - T_{s.r}}{T_{s.sr}} = \frac{\left(\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_m} \cdot \frac{F_x}{F_m}\right) \cdot X_c}{1 - \left(1 - \frac{F_x}{F_m}\right) \cdot X_c}, \tag{5}$$

де $\varepsilon_x / \varepsilon_m$ – відношення енергій сіток для зшитого і незшитого полімерів; X_c – мольна частка фізичних зв’язків; F_x / F_m – відношення сегментальних рухливостей; T_s – експериментальне значення температури склування. Ді Бенедетто встановив [6], що величина $\varepsilon_x / \varepsilon_m$ приблизно рівна 1,2. Якщо врахувати те, що сегментальна рухливість F_x зшитого полімера набагато менша, ніж незшитого F_m, то F_x / F_m набагато менше одиниці.

Використовуючи для оцінки зміни густини зшивання матеріалу рівняння (5), отримали, що після наповнення смоли ПВС ступінь фізичного зшивання знижується на 1,9...6% зі збільшенням концентрації наповнювача в полімерній матриці. Отже, що після введення ПВС сітка в’язі розчиняється, знижуючи модуль пружності і мікротвердість матеріалу (табл. 3).

При наповненні полімерної матриці ПВС від 1 до 10 mass.% на 100 mass.% в’язі модуль пружності E знижується з 1850 до 1610 MPa, а мікротвердість – з 228,4 до 200,1 MPa. Порівнянням модуля пружності та мікротвердості ненаповненого і наповненого ПВС в’язі виявлено, що вже за вмісту ПВС менше 1 mass.%

на 100 mass.% епоксидної смоли фізико-механічні показники матеріалу знижуються (табл. 3).

Таблиця 3. Залежність модуля пружності *E* і мікротвердості *H* від ступеня наповнення матеріалу полівініловим спиртом

Властивості КМ	Вміст ПВС, mass.%									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$E \cdot 10^{-2}$, МРа	18,5	18	17,8	18,5	17,6	17,8	17	16,7	16,3	16,1
H, МРа	228,4	228	226	225	223	220	218	211	209	200,1

На другому етапі вивчали залежність густини КМ від вмісту оксиду хрому. Під час досліджень використовували в'язь, у яку входить 2,6 mass.% полівінілового спирту на 100 mass.% ЭД-20. Встановлено, що така залежність лінійна і зростає зі збільшенням кількості наповнювача у КМ (рис. 1).

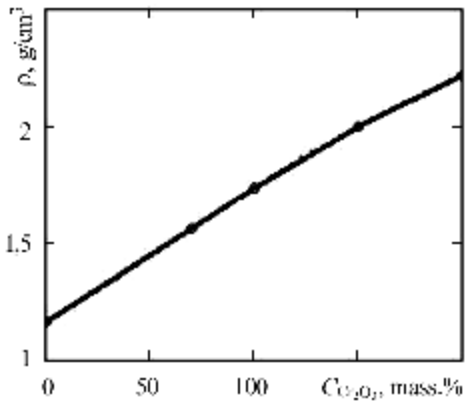

Рис. 1. Залежність густини КМ від вмісту оксиду хрому.

Fig. 1. Dependence of the density of composite material on chromium oxide content .

Інтерполюючи отримані дані лінійним сплайном у середовищі програми MathCAD за допомогою вбудованих функцій lspline та interp, знайшли значення густини 1,16 g/cm^3 за відсутності наповнювача. Одержаний експериментально результат збігається із нормованим згідно з ГОСТ 10587-84 для епоксидних смол, затверджених поліетиленполіаміном. Таким чином, підтверджена точність та достовірність експериментальних даних.

Паралельно досліджували зразки на ударну в'язкість, оскільки саме ця величина характеризує надійність матеріалу, його здатність протидіяти руйнуванню в умовах дії зовнішніх циклічних навантажень. Отримані результати наведено в табл. 4 і на рис. 2. Встановлено, що зі збільшенням вмісту наповнювача в епоксикомпозиті ударна в'язкість зростає, досягаючи максимальних значень за концентрації від 100 до 200 mass.%. Особливо важливий спосіб формування матеріалу. Зразки, випробувані за методикою М2, володіють вищою ударною в'язкістю за тієї самої кількості заповнювача і концентрації розчину ПВС. Можна припустити, що тут лінійний полімер активізує поверхню наповнювача, збільшуючи кількість реакційноздатних хімічних груп і поліпшуючи ступінь зшивання композиту шляхом утворення взаємопроникальних полімерних сіток. Для прикладу, за концентрації наповнювача 30 mass.% ударна в'язкість композиту у 4 рази вища – 5820 J/m^2 та 1430 J/m^2 відповідно, ніж для матеріалу, сформованого за методикою М1 за тієї ж концентрації розчину ПВС. Проте слід зазначити, що М2 обмежує вміст наповнювача до 30 mass.% через недостатню кількість розчину ПВС. Аналогічні тенденції і для композитів на основі 10% розчину ПВС. Зразки, випробувані за методикою М2, мають у 1,2; 1,4 та 1,7 рази вищу ударну в'язкість за вмісту 30; 50 та 100 mass.% оксиду хрому, ніж за методикою М1 (рис. 2). Зі зменшенням концентрації розчину ПВС ударна в'язкість матеріалу знижується незалежно від способу його формування. Це можна пояснити неповним твердненням

зразків під час структуроутворення в результаті превалювання ефекту пластифікації за великої кількості води [7].

Таблиця 4. Залежність ударної в'язкості від вмісту наповнювача і способу формування матеріалу

Вміст Cr_2O_3, mass.%	ω, J/m^2, М1, 25% ПВС	ω, J/m^2, М2, 25% ПВС	ω, J/m^2, М1, 10% ПВС	ω, J/m^2, М2, 10% ПВС
2	1735	Зразки зруйновано	Зразки зруйновано	Зразки зруйновано
5	1716	1350		
10	2200	1502		1681
30	1430	5823	1406	1665
50	4797	Бракує розчину ПВС для модифікування	868	1216
70	5452		1118	1084
100	6241		903	1557
150	5911		1783	Бракує розчину ПВС для модифікування
200	5945		2751	

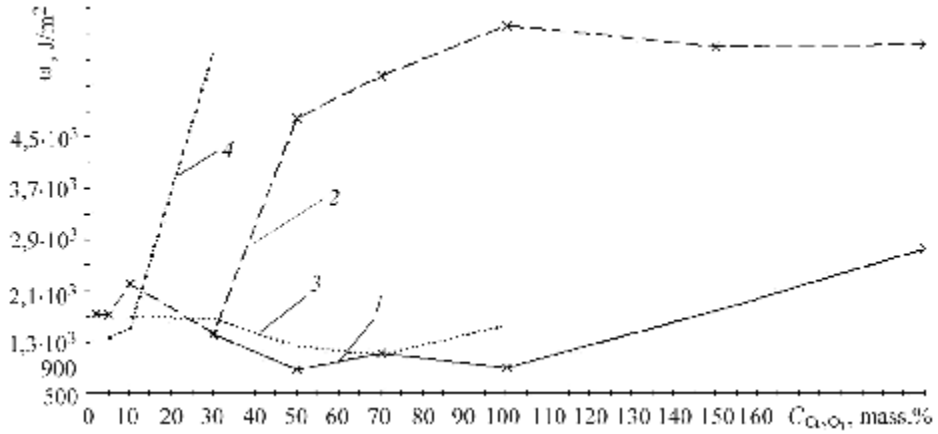

Рис. 2. Залежність ударної в'язкості від вмісту наповнювача і способу формування матеріалу: *1* – М1, 10% розчин ПВС; *2* – М1, 25%; *3* – М2, 10%; *4* – М2, 25% розчин ПВС.

Fig. 2. Impact toughness versus the filler content and the material formation method: *1* – M1, 10% polyvinyl alcohol (PVA) solution; *2* – M1, 25%; *3* – M2, 10%; *4* – M2, 25% PVA solution.

На третьому етапі досліджували пористість отриманих матеріалів залежно від вмісту наповнювача і способу формування (табл. 5). Встановлено, що пористість зразків за методиками М1 та М2 для матеріалу на основі 25% розчину ПВС зменшується зі зростанням вмісту оксиду хрому. Слід зауважити, що для зразків за М1 характерна горизонтальна ділянка на графіку в межах від 30 до 100 mass.% наповнювача. Виявлено, що пористість у цьому діапазоні практично не змінюється. Тут з'являється можливість ширшого вибору матеріалу. Візуально порівнюючи криві для методик М1 та М2 з 25% розчином ПВС (рис. 3 і 2), можна зауважити, що вони є практично дзеркальними відображеннями. Отже, наповнювач у системі епоскидний композит–полівініловий спирт знижує пористість матеріалу і

підвищує ударну в'язкість через високий ступінь зшивання у результаті взаємодії активних груп олігомера із групами на поверхні наповнювача із утворенням ВПС.

Таблиця 5. Залежність пористості від вмісту наповнювача і способу формування матеріалу

Вміст Cr_2O_3, mass.%	*P*, %, М1, 25% ПВС	*P*, %, М2, 25% ПВС	*P*, %, М1, 10% ПВС	*P*, %, М2, 10% ПВС
2	40	Зразки зруйновано	Зразки зруйновано	Зразки зруйновано
5	29	30		
10	29	26		25
30	20	7	24	32
50	20	Бракує розчину ПВС для модифікування	7	14
70	20		21	16
100	21		22	36
150	12		22	Бракує розчину ПВС для модифікування
200	8		25	

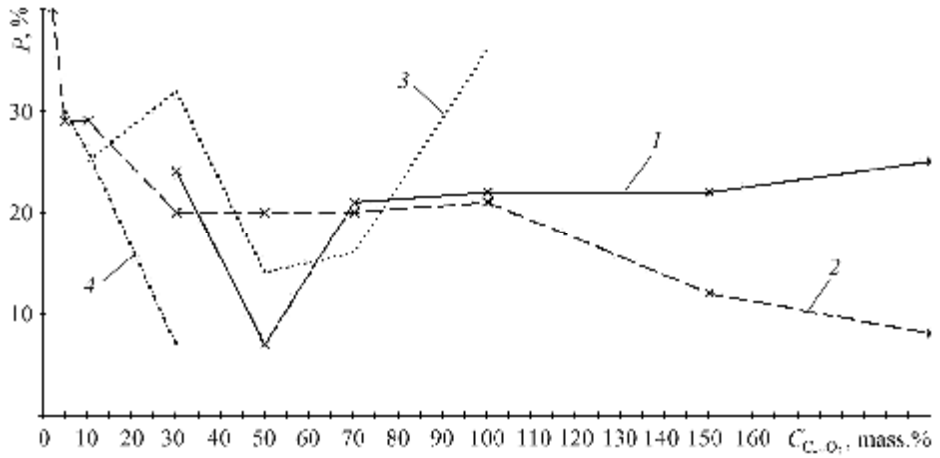

Рис. 3. Залежність пористості від вмісту наповнювача і способу формування матеріалу: *1* – М1, 10% розчин ПВС; *2* – М1, 25%; *3* – М2, 10%; *4* – М2, 25% розчин ПВС.

Fig. 3. Dependence of porosity on the filler content and the material formation method: *1* – M1, 10% PVA solution; *2* – M1, 25%; *3* – M2, 10%; *4* – M2, 25% PVA solution.

Аналіз кривих (рис. 3) для композитів із 10% розчином ПВС дає можливість стверджувати, що такі матеріали мають вищі показники пористості порівняно з аналогами на основі 25% розчину термопласту. Отримані результати можна пояснити превалюванням дії води над силами міжмолекулярної взаємодії під час структуроутворення матеріалу [7]. Це також пояснює і низьку ударну в'язкість, і руйнування зразків під час термообробки, для композитів із вмістом наповнювача від 2 до 10 mass.% (табл. 4 і 5).

ВИСНОВКИ

Встановлено, що наповнення системи епоскидна матриця–полівініловий спирт дисперсними додатками дає змогу в широких межах регулювати ударну

в'язкість та пористість матеріалів. Максимальну ударну в'язкість матиме композитний матеріал на основі 30 mass.% наповнювача, модифікованого 2,6 mass.% 25% розчину ПВС (матеріали сформовано за методикою М2), а також матеріал, сформований за методикою М1 для 2,6 mass.% 25% розчину ПВС і 100...200 mass.% наповнювача. Максимальну пористість 40% матиме композитний матеріал, сформований за методикою М1 для 2,6 mass.% 25% розчину ПВС, що містить 5 mass.% оксиду хрому. Особливо важлива методика формування композиції, тобто послідовність модифікування епоксидної в'язі та дисперсного наповнювача, що дає можливість змінювати в широких межах експлуатаційні характеристики матеріалів із наперед заданими властивостями. Крім того, після введення ПВС виникають взаємопроникальні полімерні сітки типу напів-ВПС. Це дає можливість поліпшити експлуатаційні характеристики матеріалів.

РЕЗЮМЕ. Исследован процесс образования пор при формировании системы эпоксидная матрица–поливиниловый спирт–дисперсный наполнитель и их влияние на ударную вязкость. Определено оптимальное соотношение компонентов для получения материала с заданными свойствами.

SUMMARY. The process of pores initiation during formation of epoxy matrix–polyvinyl alcohol–disperse filler system and their influence on impact toughness is described. The optimum ratio of components for the material with specified properties is determined.

1. *Стухляк П. Д., Букетов А. В., Добротвор І. Г.* Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями. – Тернопіль: Збруч, 2008. – 208 с.
2. *Стухляк П. Д.* Эпоксидные композиты для защитных покрытий. – Тернополь: Збруч, 1994. – 178 с.
3. *Стухляк П. Д.* Антифрикционные и адгезионные свойства покрытий из реактопластов модифицированных термопластичными полимерами // Трение и износ. – 1986. – **VII**, № 1. – С. 173–177.
4. *Близнец М. М., Стухляк П. Д.* Износостойкость эпоксифурановых композитов, модифицированных поливиниловым спиртом // Там же. – 1987. – **VIII**, № 3. – С. 133–136.
5. *Мороз К. М.* Дослідження пористості у системі "епоскидний композит–полівініловий спирт" // Матеріали відкритої наук.-техн. конф. молодих науковців і спеціалістів Фіз.-мех. ін-ту ім. Г. В. Карпенка НАН України. – Львів, 2009. – 430 с.
6. *Сперлинг Л.* Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. – М.: Мир, 1984. – 328 с.
7. *Пиріков О. В., Лойко Д. П.* Перспективність використання епоксидних та епоксикаучукових полімерів як гідроізоляційні матеріали // Вісник Донбаської національної академії будівництва та архітектури. – 2009. – Вип. 1(75). – С. 94–99.

Одержано 22.01.2010