

УДК 678.01

П.Д. Стухляк, М.М. Митник, А.Г. Микитишин,
 Мих.Мих. Братичак*, В.М. Попадюк

Тернопільський державний технічний університет ім. І. Пулюя,
 кафедра комп'ютерно-інтегрованих технологій

*Національний університет "Львівська політехніка",
 кафедра хімічної технології переробки пластмас

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ТА ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ У ПРИСУТНОСТІ СМОЛИ ЕД-20П

© Стухляк П.Д., Митник М.М., Микитишин А.Г.,
 Братичак Мих.Мих., Попадюк В.М., 2002

Досліджено основні фізико-механічні та теплофізичні характеристики композитних матеріалів на основі епоксидної смоли ЕД-20. Показана перевага композицій до складу яких входить модифікована смола ЕД-20П.

The main physico-mechanical and heating physical performances of composites on the basis of ED-20 epoxy resin were investigated. The advantage of compositions with modified ED-20P resin is shown.

Нині створена і випускається промисловістю велика кількість композитних матеріалів на основі епоксидних смол [1 – 3]. Однак залишається актуальною задача пошуку ефективних композицій, які дають змогу підвищити фізико-механічні характеристики епоксидних полімерів без зниження властивих їм високих когезійної міцності, хімічної стійкості і адгезії до багатьох металевих і полімерних матеріалів. Як відомо [3], найкращі фізико-механічні показники проявляють вироби, в яких всі компоненти зв'язані між собою в єдиний полімер тривимірної будови. Цього можна досягти суміщенням епоксидних смол з іншими високомолекулярними сполуками.

Авторами проведено дослідження фізико-механічних характеристик композитних матеріалів на основі епоксидної смоли ЕД-20 і пероксидної смоли ЕД-20П (модифікована трет-бутил гідропероксидом ЕД-20 з молекулярною масою 480) у співвідношенні 30 мас.ч. ЕД-20П на 70 мас.ч. ЕД-20 [4]. Як активний розбавлювач епокси-полімерних сумішей використовували бутилметакрилат. Як затверджувач використовували поліетиленполіамін у стехімічному співвідношенні. Для порівняння вивчали композиції, які не містять смоли ЕД-20П.

Руйнівне напруження ($\sigma_{зр}$) і модуль пружності (E) композитів при згинанні визначали, відповідно, згідно з ГОСТом 4648 – 71 і 9550 – 81. Руйнівне напруження при стисканні ($\sigma_{ст}$) визначали згідно з ГОСТом 11262 – 80. Ударну в'язкість (α) досліджували за допомогою маятникового копра згідно з ГОСТом 4765 – 73. При відомому куті підйому шкала вимірального приладу фіксує робочий кут проходження маятника після руйнування зразка, розміри якого становили 60x10x8 мм.

Для визначення внутрішніх напружень використовували консольний метод. Покриття формували на сталевій основі завтовшки 0,3 мм. З метою стабілізації структурних процесів, зразки після витримки упродовж 2 годин при $293 \pm 2\text{K}$ та двогодинної термообробки при $T = 393 \pm 2\text{K}$ витримували 48 год на повітрі.

Динамічні механічні характеристики: модуль зсуву (G'), модуль втрат (G'') і тангенс кута механічних втрат ($\text{tg } \delta$), визначали за допомогою торсійного маятника, сформованого у

вигляді пучка волокон (базальтових або скляних), просякненого досліджуваним композитом [5].

Термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) визначали за зміною довжини зразка при зміні температури в стаціонарних умовах (ГОСТ 15173 – 70). Довжина досліджуваних зразків становила 50 ± 5 мм. Кількість зразків для кожної партії вибирали не менше трьох. Абсолютне видовження визначали як різницю видовжень зразків і кварцових наконечників. Теплостійкість (за Мартенсом) полімеркомпозиційних матеріалів визначали згідно з ГОСТом 21341 – 75. Визначення коефіцієнта теплопровідності (λ) композитів здійснювали за допомогою вимірювача теплопровідності ИТ- λ -400 (ТУ 25-11.1487 – 79), в якому реалізований метод динамічного калориметра.

Фізико-хімія градієнтних процесів у полімерах тісно пов'язана з розробкою нових епоксикомпозитних матеріалів та гетерогенних систем для промисловості, які відзначаються високими експлуатаційними властивостями. Дослідження особливостей поведінки полімерних макромолекул при полімеризації та експлуатації епоксидного компаунду є однією із важливих задач фізико-хімії полімерів, оскільки регулювання даних процесів забезпечує науково-обґрунтоване прогнозування характеристик композитних систем. Розуміння комплексу фізико-механічних та теплофізичних властивостей полімерів пов'язано з аналізом такого важливого питання, як характеристика теплового руху макромолекул матриці, міцність та густина зшивання окремих груп і радикалів полімерного ланцюга. Дослідження у цьому напрямку дають змогу розширити можливості регулювання властивостей наповнених реактопластів і отримувати нові матеріали з наперед заданими властивостями в широкому інтервалі режимів експлуатації. Одним із вирішальних факторів надійності та довговічності епоксидних компаундів є когезійна міцність гетерогенних систем.

Вивчаючи фізико-механічні властивості полімерних композитів, встановлено, що композиція, до складу якої входить смола ЕД-20П, має кращі властивості, ніж полімер без ЕД-20П (табл. 1). Отримані дані дозволяють стверджувати, що обмеження молекулярної рухливості молекул ЕД-20 під час полімеризації зумовлює підвищення жорсткості її структурних ланок, забезпечуючи формування матеріалу з недостатньо високими показниками фізико-механічних властивостей. Під час введення в епоксидну матрицю пероксидної смоли ЕД-20П відбувається інтенсивна взаємодія інгредієнтів композиції, що дозволяє отримати композит із більшою густиною зшивання порівняно із звичайною смолою, при цьому внутрішні напруження даних систем зростають до 5,7 МПа. Релаксація внутрішніх напружень у часі, внаслідок перегрупування радикалів та ланок макромолекул епоксикомпозитів, дозволяє підвищити модуль пружності при згинанні та ударну в'язкість наповнених матеріалів відповідно на 15 % та 23 %.

Таблиця 1

Порівняльні характеристики фізико-механічних властивостей досліджуваних композитів

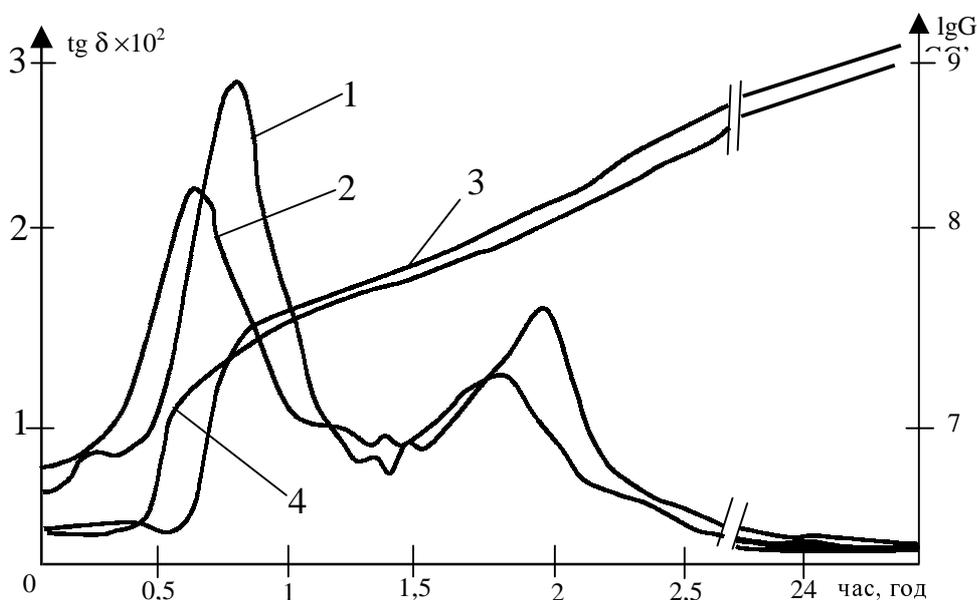
Композит	Руйнівне напруження під час згинання, $\sigma_{зг}$, МПа	Модуль пружності під час згинання, E , ГПа	Руйнівне напруження під час стискання, $\sigma_{ст}$, МПа	Ударна в'язкість, α , кДж/м ²	Внутрішні напруження, $\sigma_{вн}$, МПа
ЕД-20	45,7	1,8	175	9,87	3,8
ЕД-20 + ЕД-20П	74,4	2,08	494	12,16	5,7

Добавки досліджуваної епоксидної смоли ЕД-20П впливали також і на динамічні механічні характеристики епоксидних композицій, які визначали під час тверднення композитів (див. рисунок).

Введення ЕД-20П приводило до значного зменшення інтенсивності α -переходу, який пов'язаний із склуванням композиту, а також до його ранішої появи, на відміну від композиту без ЕД-20П. Можлива причина такого впливу може полягати у такому. При наповненні епоксидного полімеру тангенс кута механічних втрат зменшується пропорційно об'ємній частці наповнювача і його поверхневій активності відносно матриці [7]. Отже, якщо розглядати ЕД-20П як хімічно-активний наповнювач відносно матриці ЕД-20, то неважко пояснити зменшення механічних втрат в епоксиполімерах в області α -переходу при введенні в них модифікованої смоли ЕД-20П.

Дослідження полімерних систем, наповнених пероксидною смолою, дають змогу показати вплив природи хімічних зв'язків на молекулярну рухливість гетерогенних систем, а також вплив власної рухливості молекул епоксидної смоли на теплофізичні властивості композитів. Дилатометричні дослідження показали (табл. 2), що введення у епоксидний полімер ЕД-20П також впливає на ТКЛР.

Встановлено значне підвищення ТКЛР та невисокі показники теплостійкості даних систем, які пояснюються розширенням спектра релаксації в наповнених системах внаслідок збільшення конформаційного набору полімерних ланцюгів, що призводить до утворення "рихлості" впакування і значної рухливості молекулярних груп. Відповідно, наявність хімічно-зв'язаних компонентів ЕД-20 з радикалами молекул ЕД-20П забезпечує проходження інтенсивних релаксаційних процесів, запобігає утворенню жорстких полімерних ланцюгів порівняно із звичайною смолою ЕД-20.



Залежність зміни тангенса кута механічних втрат (1, 2) та логарифму динамічного модуля зсуву (3, 4) композитів на основі ЕД-20 (1, 3) та суміші ЕД-20 і ЕД-20П (2, 4)

**Порівняльні характеристики теплофізичних властивостей
досліджуваних композитів**

Компо-зит	ТКЛР, $\alpha \times 10^{-5}, K^{-1}$			Коефіцієнт теплопровідності, λ , Вт/м×К			Теплостійкість (за Мартенсом), К
	293 К	333 К	393 К	293 К	333 К	393 К	
ЕД-20	1,02	2,57	4,14	0,45	0,37	0,36	84
ЕД-20 + ЕД-20П	1,82	4,77	5,57	0,48	0,42	0,38	62

Отже, модифікація епоксидної матриці пероксидною смолою ЕД-20П, що під час полімеризації хімічно зв'язується з макромолекулами в'язучого, забезпечує значне підвищення фізико-хімічних властивостей матеріалів. При підвищенні температури внаслідок теплових релаксаційних процесів, пов'язаних з конформаційними переміщеннями груп макромолекул в напрямку менших градієнтів напружень, спостерігається значне термічне розширення компаунду. При цьому відбувається реалізація більш рівноважного стану екопсикомпаунду за рахунок сумісності полімеру та модифікованої смоли ЕД-20П, що є ефективним методом регулювання експлуатаційних властивостей гетерогенних полімерних систем.

1.Липатов Ю.С. *Физическая химия наполненных полимеров.* – М.: Химия, 1977. – 303с.
2.Справочник по композиционным материалам / Под ред Дж. Любина, Пер. с англ – М.: Машиностроение, 1988. – Т.1. – 447 с., Т.2. – 580 с. 3.Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. *Физика и механика полимеров.* – М.: Высш.школа – 1983. 4.Братичак Мих. Мих., Ятчишин Й.Й., Вітольд Бростов. *Структурування епокси-олігоєфірних композицій в присутності пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-20 // Український хімічний журнал.* – 1998. – Т.64. – №11. – С.64 – 68. 5.Стухляк П.Д., Митник М.М., Микитишин А.Г. *Торсійний маятник для дослідження динамічних характеристик полімерних матеріалів // Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2000. – №3. – С.82 – 83.

УДК. 541.64: 539.2: 678.742.2

В.М. Земке

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

**ЗАЛЕЖНІСТЬ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СУМІШЕЙ
НА ОСНОВІ НВМПЕ ВІД УМОВ ФОРМУВАННЯ**

© Земке В.М., 2002

Досліджено вплив умов формування на експлуатаційні властивості сумішей на основі надвисокомолекулярного поліетилену.

Influence of molding conditions on the exploitation properties of mixtures on the ultra high molecular polyethylene base have been investigated.

Специфічні властивості надвисокомолекулярного поліетилену дають можливість створення полімерних композицій конструкційного призначення, які можуть витримувати жорсткі умови експлуатації порівняно з композиціями традиційних термопластів.