

Кочергин Ю.С., д-р техн. наук, проф.,
¹Попова О.С., ст. преп.

¹Донецкий национальный университет экономики и торговли
имени Михаила Туган-Барановского»

Григоренко Т.И., канд. техн. наук

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

OMango@yandex.ru

Исследованы динамические механические свойства композиционных материалов на основе эпоксидных полимеров, наполненных молотым карбонатом кальция, кварцевой мукой и микробаритом в зависимости от химической природы, размеров и концентрации наполнителя, режима отверждения и воздействия воды. Показано, что наполнение композиции способствует повышению динамического модуля упругости и модуля потерь, температуры максимумов модуля потерь и тангенса угла механических потерь. Величина максимума тангенса угла механических потерь практически не изменяется при добавлении наполнителя.

Ключевые слова: эпоксидные композиционные материалы, молотый карбонат кальция, наполнители, динамические механические свойства, режим отверждения.

Введение. Исследование динамических механических свойств полимеров имеет большое теоретическое и прикладное значение [1, 2]. В частности, динамический модуль упругости, как и модуль, измеренный любым другим методом, является важнейшим показателем деформационно-прочностных свойств полимеров. Наряду с показателем механических потерь динамический модуль упругости служит наиболее чувствительным индикатором всех форм молекулярной подвижности в полимерах, в первую очередь, в стеклообразном состоянии. Помимо чисто теоретического интереса для понимания механизмов молекулярного движения в полимерах, механические потери имеют большое практическое значение, во многом определяя другие механические свойства полимеров. Поэтому абсолютные величины показателей механических потерь, положения температур и частот, при которых наблюдаются максимумы потерь, представляют особый интерес. Высокие механические потери в полимерах и материалах на их основе могут быть как достоинством, так и недостатком. С одной стороны, потери уменьшают вибрации и препятствуют возникновению резонансных колебаний с резким нарастанием амплитуды. С другой стороны, высокие потери в общем случае служат показателем пониженной стабильности размеров, которая очень нежелательна в конструкциях, работающих длительное время под нагрузкой. Многие другие механические свойства тесно связаны с механическими потерями – это долговечность, удельная поверхностная энергия разрушения и ударная прочность, коэффициент трения,

истирание и износ. Определение механических потерь может служить эффективным методом определения молекулярной массы полимеров, состава сополимеров, степени неоднородности сшивания, влияния термообработки на морфологию кристаллов в кристаллических полимерах, состава смесей полимеров и блок-сополимеров, степени отверждения терморезактивных смол. Динамические механические свойства полимеров могут быть существенно изменены термообработкой образцов. Так закалка аморфных полимеров в отличие от отжига обычно приводит к повышению механических потерь. Динамические механические свойства, особенно механические потери, весьма чувствительны ко всем типам температурных переходов, релаксационных процессов, структурных неоднородностей и особенностей морфологических структур многофазных систем типа частично-кристаллических полимеров, смесей полимеров и наполненных полимерных композиций. В свете изложенного целью настоящей работы явилось исследование динамических механических свойств эпоксидных композиционных материалов, наполненных дисперсными частицами молотого карбоната кальция, кварцевой муки и микробарита.

Методология. В качестве эпоксидного олигомера использовали промышленную диановую смолу ЭД-20 с молекулярной массой 410 и содержанием эпоксидных групп 21,4 %. В качестве наполнителей использовали молотый карбонат кальция, который представляет собой изготовленные из мрамора высокой степени чистоты и белизны следующие продукты (все производства

Турции): омиакарб-5КА (omyacarb), нормкаль-2 (normcal) и нормкаль-40. Кроме того, в составе композиций использовали также другие наполнители – пигменты с высокой белизной и различной твердостью: микробарит марки МБ-15-98 и кварцевую муку. Основные свойства наполнителей приведены в табл. 1.

Отверждение композиций проводили диэтилентриамином ДЭТА по двум режимам: I – 25 °С/24 ч + 50 °С/8 ч (отверждение при умеренной температуре) и II – 25 °С/24 ч + 120 °С/3 ч (отверждение с термообработкой при повышенной температуре).

Таблица 1

Свойства порошковых наполнителей

Марка наполнителя	Основное вещество	Содержание основного вещества, % (мас.), не менее	Значение pH	Средний размер частиц, мкм	Твердость по Мозу	Белизна, усл. ед.
Омиакарб-5КА	CaCO ₃	98,00	9,50	6,00	3,00	93,00
Нормкаль-2		99,20	7,50	2,21	3,00	98,50
Нормкаль-40		99,20	7,50	43,00	3,00	98,50
Микробарит	BaSO ₄	97,80	7,00	15,00	3,50	97,50
Кварцевая мука	SiO ₂	99,70	7,00	23,00	6,50	92,50

Динамические механические характеристики (динамический модуль упругости E' , модуль потерь E'' и тангенс угла механических потерь $\tan \delta$) измеряли на установке ДМА 983 термоаналитического комплекса DuPont 9900 на образцах размерами 25×4×2 мм при нагреве со скоростью 10 °С/мин. Модуль высокоэластичности ($E_{в.э.}$) определяли при температуре, равной $T_c + 50$ °С.

Механические свойства при одноосном растяжении (разрушающее напряжение σ_p и деформация при разрыве ϵ_p) определяли на приборе типа Поляни с жестким динамометром и автоматической регистрацией измеряемых величин [3]. Скорость деформирования составляла $3,83 \cdot 10^{-5}$ м/с.

Внутренние напряжения определяли на установке, описанной в [4], путем измерения прогиба лежащей на двух опорах упругой подложки, на которую нанесена полимерная композиция. Измерение прогибов подложек в процессе отверждения композиции и последующего снижения температуры производили катетометром КМ-6, снабженным дополнительным осветительным устройством. Величину внутренних напряжений рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{ост} = \frac{4f_{max}E_n\delta^3}{3l^2(\delta + \Delta\delta)\Delta\delta} \quad (1),$$

где f_{max} – максимальное значение прогиба подложки; l – длина подложки; δ и $\Delta\delta$ – толщина подложки и композиции соответственно; E_n – модуль упругости подложки.

Водопоглощение (W) определяли по изменению массы образцов после кипячения в течение 3 часов по формуле:

$$W_{(t)} = \frac{m(t) - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (2),$$

где m_0 – начальная масса образца; $m(t)$ – масса образца после пребывания в воде в течение времени t .

Молекулярную массу участка цепи между узлами химической сетки (M_c) рассчитывали по формуле:

$$M_c = 3\rho RT / E_{в.э.} \quad (3),$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; ρ – плотность полимера.

Плотность узлов химической сетки (n_c) рассчитывали по формуле:

$$n_c = \frac{\rho}{M_c} \quad (4),$$

Плотность образцов измеряли методом градиентной колонки по ГОСТ 15139-69.

Степень отверждения эпоксидного полимера определяли методом экстрагирования в ацетоне непрореагировавшей растворимой части эпоксидной смолы.

Основная часть. При анализе зависимостей $\tan \delta$ – T обращает на себя внимание (рис. 1, табл. 2) следующий экспериментальный факт. Для эпоксидных композиционных материалов, отвержденных по режиму I, после прохождения основного максимума $\tan \delta$ вначале достаточно быстро снижается, затем при температуре выше 100 °С падение $\tan \delta$ прекращается, и в диапазоне 100–160 °С наблюдается второй широкий размытый

максимум, после которого $\text{tg } \delta$ снова довольно быстро уменьшается. Такой характер поведения может быть объяснен тем, что после расстеклова-

ния эпоксидного полимера ускоряется молекулярная подвижность, которая способствует процессу доотвержде

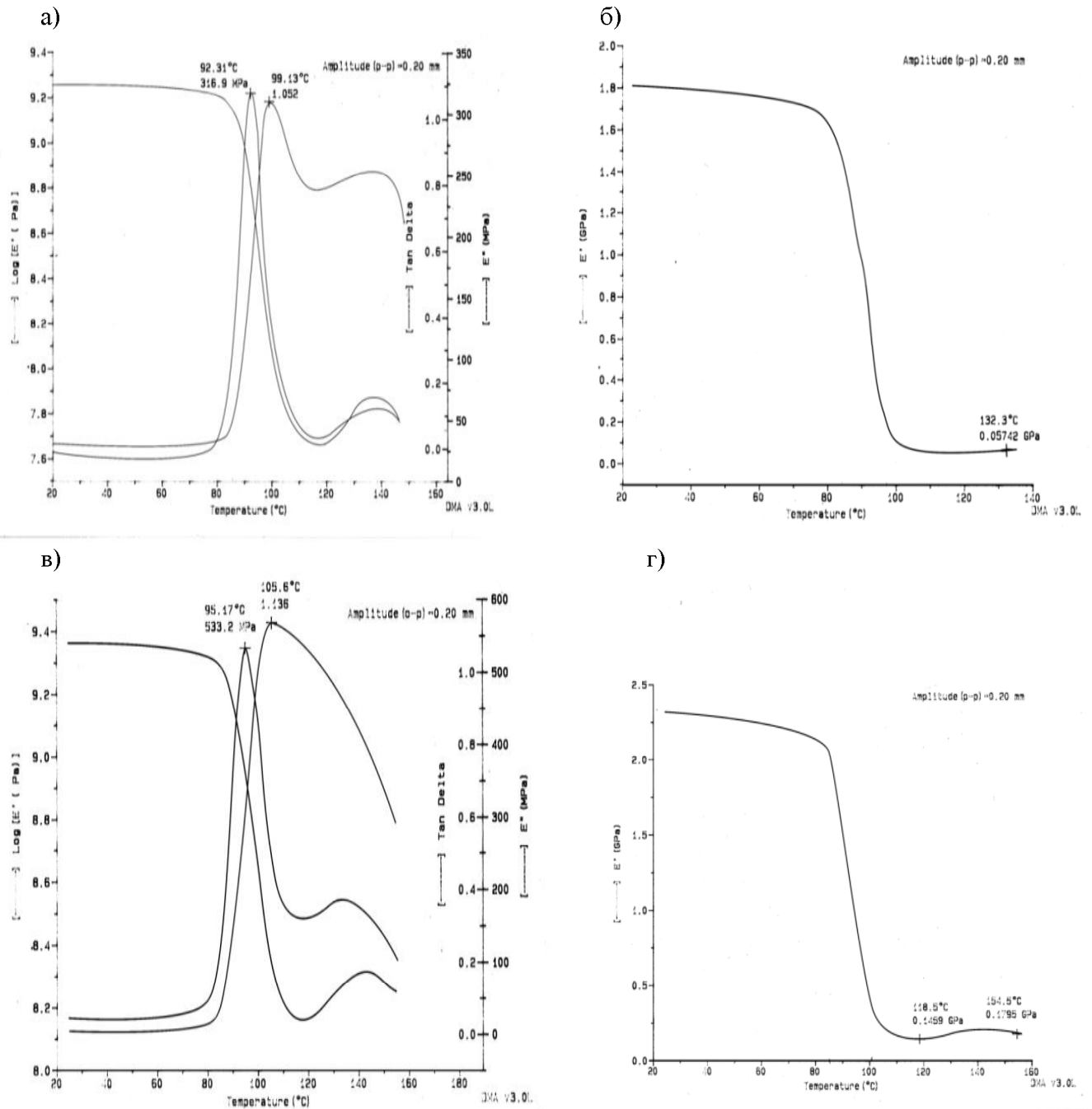


Рис. 1. Температурные зависимости логарифма динамического модуля упругости, модуля потерь и тангенса угла механических потерь (а, в) и динамического модуля упругости (б, г) для исходного эпоксидного полимера (а, б) и композита, содержащего 50 масс. ч. омиакарба (в, г). Образцы отверждены по режиму I

На взаимодействие непрореагировавших при отверждении без подогрева эпоксидных и аминных групп расходуется часть подводимой тепловой энергии, что находит свое отражение в образовании максимума с вершиной при ~135 °С.

Другим подтверждением реакции доотверждения является увеличение в температурном интервале 100–135 °С логарифма динамического модуля упругости (рис. 1).

Таблица 2

Влияние наполнителей на динамические модули упругости, максимумы модуля потерь и тангенса угла механических потерь эпоксидных композиционных материалов

Наполнитель	Параметр			
	Динамический модуль упругости, E' , ГПа	Модуль высокоэластичности, $E_{в.э.}$, МПа	Максимальное значение тангенса угла механических потерь, $\text{tg } \delta_{\max}$	Максимум модуля потерь, E''_M , МПа
Исходный образец ¹⁾	<u>1,86</u> ²⁾	<u>57,42</u>	<u>1,052</u>	<u>316,9</u>
	1,38	42,97	0,286	117,1
Омиакарб ³⁾	<u>2,32</u>	<u>145,2</u>	<u>1,136</u>	<u>533,2</u>
	1,61	138,2	0,285	146,8
Нормкаль-2 ³⁾	<u>2,75</u>	<u>176,7</u>	<u>0,856</u>	<u>470,2</u>
	2,13	95,98	0,335	220,9
Нормкаль-2 ⁴⁾	<u>3,03</u>	<u>200,1</u>	<u>1,026</u>	<u>641,1</u>
	1,84	106,8	0,250	179,2
Нормкаль-40 ³⁾	<u>3,11</u>	<u>140,8</u>	<u>1,096</u>	<u>734,1</u>
	2,37	134,7	0,360	245,1
Кварцевая мука ³⁾	<u>3,22</u>	<u>82,8</u>	<u>1,335</u>	<u>670,8</u>
	2,05	73,04	0,314	173,1
Кварцевая мука ⁴⁾	<u>3,82</u>	<u>209,1</u>	<u>1,012</u>	<u>738,7</u>
	2,62	135,6	0,312	378,4
Микробарит ³⁾	<u>2,41</u>	<u>99,21</u>	<u>0,992</u>	<u>437,2</u>
	1,91	81,5	0,367	180,5

¹⁾ 100 масс. ч. ЭД-20 + 12 масс. ч. ДЭТА;

²⁾ В числителе – отверждение по режиму I, в знаменателе – по режиму II;

³⁾ Содержание наполнителя – 50 масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидного полимера;

⁴⁾ Содержание наполнителя 100 масс. ч.

Наконец, если образец предварительно был подвергнут термообработке при 120 °С, т.е. процесс доотверждения уже был завершен до начала сканирования образца, то для него на зависимости $\text{tg } \delta - T$ этот вторичный максимум не проявляется (рис. 2).

Интенсивность первичного максимума при этом сильно снижается, а его положение существенно смещается (на ~55 °С) в сторону более высоких температур. При этом эффект наблюдается как для ненаполненного полимера, так и для композитов, содержащих наполнитель. Высокие значения $\text{tg } \delta_{\max}$ (табл.2) для образцов, отвержденных по режиму I, могут быть связаны с наложением эффектов, обусловленных процессом стеклования, и конформационных перегруппировок молекул, связанных с протеканием реакции доотверждения эпоксидной матрицы в области повышенных температур, где проявляется этот максимум. Об образовании дополнительных химических сшивок в результате взаимодействия непрореагировавших при температурах ниже 120 °С эпоксидных групп смолы и аминных групп отвердителя свидетельствует максимум на температурной зависимости $\text{tg } \delta$ (меньший по интенсивности, чем основной переход, связанный с расстеклованием эпоксидной матрицы). После термообработки при 120 °С, когда процесс доот-

верждения уже реализован, интенсивность данного релаксационного перехода существенно уменьшается.

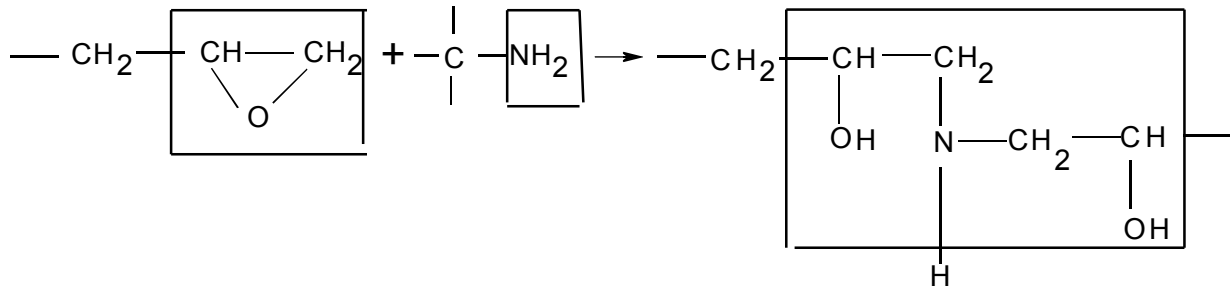
Что касается значений динамического модуля упругости E' (табл. 2) в стеклообразном состоянии полимера, то после термообработки образцов снижение E' может быть связано с тем, что дополнительные химические сшивки, образующиеся в эпоксидном полимере при термообработке, препятствуют более плотной упаковке фрагментов молекулярной цепи, снижая тем самым эффективность межмолекулярного взаимодействия. Подобный эффект аномальной зависимости E' от плотности узлов химической сетки (n_c) неоднократно наблюдали ранее и другие исследователи [1, 5].

Плотность упаковки макромолекул характеризуется коэффициентом упаковки [6]:

$$K = N_A \Sigma \Delta V_i \rho / M \quad (5),$$

где N_A – число Авогадро; ΔV_i – вандерваальсовский объем звена полимера; ρ – плотность; M – молекулярная масса звена полимера.

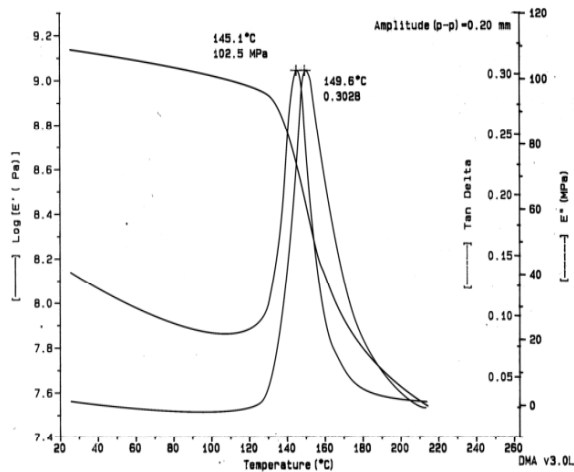
При отверждении эпоксидных смол аминными отвердителями происходит изменение вандерваальсовского объема, причем оно затрагивает только те фрагменты, которые непосредственно участвуют в реакции отверждения:



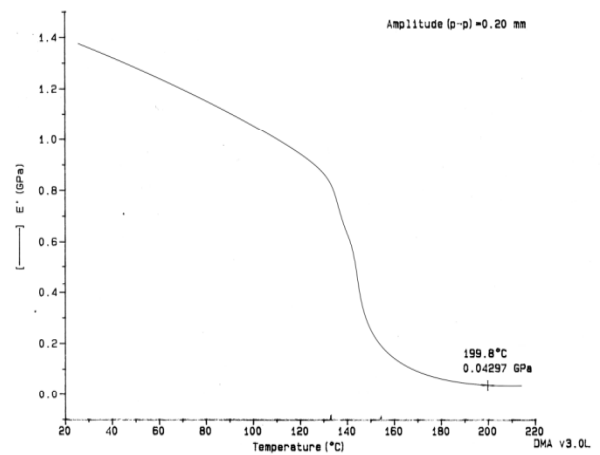
Вандерваальсовский объем исходных фрагментов эпоксидной смолы и отвердителя, обведенных рамкой, составляет $82,3 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$. Вандерваальсовский объем образующихся после отверждения фрагментов, выделенных рамкой, составляет $87,3 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$. Следовательно, процесс отверждения способствует увеличению коэффициента упаковки при прочих равных условиях. Однако, поскольку в нашем случае речь идет о

небольшом доотверждении вследствие термообработки, этим изменением вандерваальсовского объема можно пренебречь. Тогда основной вклад в коэффициент упаковки вносит молекулярная масса звена полимера, которая согласно данным табл. 3, меняется весьма существенно. Меньшая плотность упаковки и обеспечивает большую свободу конформационных перестроек, ответственных за релаксационные процессы.

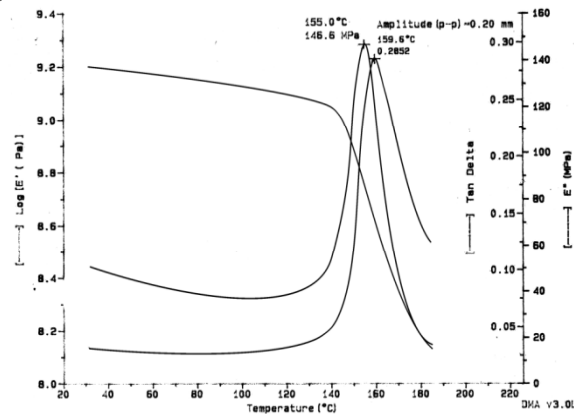
а)



б)



в)



г)

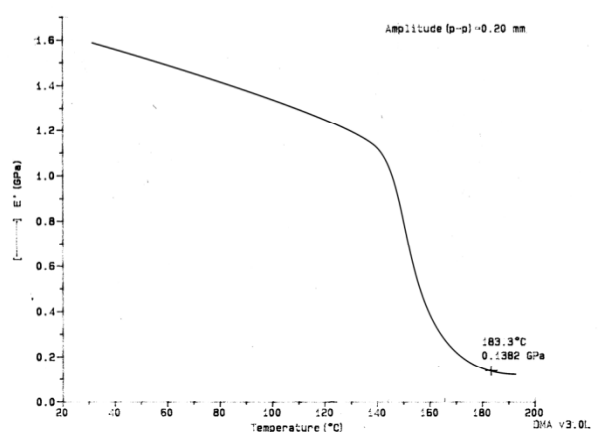


Рис. 2. Температурные зависимости логарифма динамического модуля упругости, модуля потерь и тангенса угла механических потерь (а, в) и динамического модуля упругости (б, г) для исходного эпоксидного полимера (а, б) и композита, содержащего 50 масс. ч. амиакарба (в, г). Образцы отверждены по режиму II

Таблица 3

Влияние наполнителей на параметры водопоглощения, молекулярную массу участка цепи между узлами сшивки и плотность узлов химической сетки

Наполнитель	Параметр		
	Водопоглощение, W, %	Молекулярная масса участка цепи между узлами сшивки, M_c , кг/кмоль	Плотность узлов химической сетки, n_c , кмоль/м ³
Исходный образец ¹⁾	0,863	221,3 ²⁾	4,88 ²⁾
		296,2	3,71
Омиакарб ³⁾	0,786	78,14	14,08
		119,6	9,20
Нормкаль - 2 ³⁾	0,556	72,31	15,21
		136,92	8,03
Нормкаль - 2 ⁴⁾	0,360	55,67	19,76
		124,08	8,87
Нормкаль - 40 ³⁾	0,758	142,76	7,71
		149,23	7,37
Кварцевая мука ³⁾	0,796	153,50	7,17
		174,01	6,32
Кварцевая мука ⁴⁾	0,280	55,5	21,6
		77,3	15,53
Микробарит ³⁾	0,687	125,51	8,76
		128,4	8,57

¹⁾ 100 масс. ч. ЭД-20 + 12 масс. ч. ДЭТА;

²⁾ В числителе – отверждение по режиму I, в знаменателе – по режиму II;

Введение наполнителей приводит к ощущаемому увеличению модуля E' во всем интервале стеклообразного состояния для обоих режимов отверждения. При этом по степени влияния на величину E' наполнители располагаются в следующем ряду (в порядке возрастания):

Режим I – исходный полимер (без наполнителя) < омиакарб < микробарит < нормкаль-2 < нормкаль-40 < кварцевая мука;

Режим II – исходный полимер < омиакарб < микробарит < кварцевая мука < нормкаль-2 < нормкаль-40.

Как следует из данных табл. 3, M_c наполненных образцов ниже (и соответственно n_c выше) по сравнению с исходным полимером для одного и того же режима отверждения, что нетрудно понять, поскольку в знаменатель формулы для расчета M_c входит параметр $E_{в.э.}$, который закономерно растет при добавке наполнителя [7]. Так как $n_c = \rho/M_c$, то, естественно, что n_c снижается при росте M_c . Обращает на себя внимание, что M_c увеличивается, а n_c уменьшается для образцов одного и того же состава после их отверждения по режиму II по сравнению с отверждением при меньшей температуре по режиму I. Причина подобного поведения данных параметров, на наш взгляд, заключается в том, что величина $E_{в.э.}$, используемая для расчета M_c (и опосредовано n_c), измеряется при температуре $T_c + 50$ °С. Если принять за T_c среднее значение между величинами

³⁾ Содержание наполнителя – 50 масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидного полимера;

⁴⁾ Содержание наполнителя 100 масс. ч.

температур начального T_c^H и конечного T_c^K участков перехода образцов из стеклообразного в высокоэластическое состояние (табл. 4), то для образцов, отвержденных по режиму I, $T_c + 50$ °С составляет 140 °С, а именно в окрестностях этой температуры, как следует из рис. 1, наблюдается процесс доотверждения образцов. Поэтому фактически величины параметров M_c и n_c соответствуют доотвержденным образцам, то есть композициям с более высокой плотностью поперечного сшивания химической сетки. В то же время для образцов, отвержденных по режиму II, значение T_c составляет около 150 °С. А при $T_c + 50$ °С, т.е. при 200 °С, в образце уже могут проходить термодеструкционные процессы [8, 9], в результате которых разрушается часть узлов сетки химических связей. Это находит свое отражение в увеличении M_c и соответственно в уменьшении n_c (для образцов одного и того же состава).

Представляло интерес сравнить влияние термообработки на воздухе и в горячей воде на динамические механические свойства исследуемых композиций. Видно (табл. 4), что после термообработки образцов, отвержденных по режиму I, наблюдается ощутимый рост температуры перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние, а также температур, при которых достигают максимальных значений модуль потерь E'' и тангенс угла механических потерь $\tan \delta$.

Таблица 4

Влияние наполнителей на температуры релаксационных переходов

Наполнитель	Параметр			
	Температура начального участка перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние, T_c^H , °C	Температура конечного участка перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние, T_c^K , °C	Температура максимального значения $\text{tg } \delta_{\max}$, °C	Температура E''_M , °C
Исходный образец ¹⁾	<u>84,2</u> ²⁾ 132,5	<u>97,1</u> 156,6	<u>99,1</u> 152,3	<u>92,3</u> 147,3
Омиакарб ³⁾	<u>85,2</u> 144,1	<u>100,7</u> 165,6	<u>105,6</u> 159,6	<u>95,3</u> 155,6
Нормкаль-2 ³⁾	<u>83,6</u> 143,0	<u>100,3</u> 164,9	<u>105,1</u> 159,7	<u>94,7</u> 154,5
Нормкаль-2 ⁴⁾	<u>75,32</u> 146,01	<u>90,4</u> 168,8	<u>93,68</u> 161,3	<u>84,3</u> 157,0
Нормкаль-40 ³⁾	<u>83,9</u> 140,9	<u>100,1</u> 164,0	<u>102,8</u> 160,4	<u>94,4</u> 154,7
Кварцевая мука ³⁾	<u>84,1</u> 141,9	<u>101,2</u> 165,8	<u>100,4</u> 162,1	<u>92,4</u> 156,5
Кварцевая мука ⁴⁾	<u>85,9</u> 143,1	<u>104,0</u> 166,2	<u>109,5</u> 170,1	<u>98,1</u> 163,1
Микробарит ³⁾	<u>83,4</u> 133,4	<u>97,0</u> 154,7	<u>99,7</u> 152,2	<u>92,3</u> 147,1

¹⁾ 100 масс. ч. ЭД-20 + 12 масс. ч. ДЭТА;

²⁾ В числителе – отверждение по режиму I, в знаменателе – по режиму II;

³⁾ Содержание наполнителя – 50 масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидного полимера;

⁴⁾ Содержание наполнителя 100 масс. ч.

Воздействие кипящей воды (рис. 3) приводит к меньшему снижению (по сравнению с термообработкой) модуля E' в стеклообразном состоянии. Это явление может быть обусловлено образованием дополнительных водородных связей между полярными группами полимера и молекулами сорбированной воды. Вместе с тем сорбированная вода оказывает пластифицирующее действие на эпоксидный полимер, что находит свое отражение в некотором снижении температуры перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние и температур максимумов $\text{tg } \delta$ и E'' .

Интересно, что при этом максимальное значение тангенса угла механических потерь и модуля потерь для образца, подвергнутого экспозиции в воде, несколько ниже, чем у термообработанного композита. Причину такого изменения данных параметров в результате термообработки и экспозиции в кипящей воде нетрудно понять, если учесть, что величина $\text{tg } \delta$ определяется по формуле $\text{tg } \delta = E''/E'$. Из нее следует, что величина $\text{tg } \delta$ будет снижаться, если уменьшается модуль потерь E'' или возрастает динамический модуль упругости.

Как видно из данных табл. 5, термообработка образцов по режиму II и их экспозиция в кипящей воде приводят к увеличению модуля потерь и $\text{tg } \delta$ при комнатной температуре. Вероятно, это может быть связано с ростом уровня внутрен-

них напряжений в образцах после нагрева до повышенных температур и последующим достаточно быстрым охлаждением до температуры окружающей среды. Подобная закалка образца, как отмечалось нами во введении, способствует повышению уровня механических потерь. По мере нагрева образца в ходе эксперимента происходит постепенное увеличение температуры, что приводит к релаксации внутренних напряжений. Вследствие этого наблюдается весьма ощутимое уменьшение E'' и $\text{tg } \delta$ при повышении температуры до 100 °C (рис. 2 и 3) для образцов, отвержденных по режиму II, и образцов, подверженных кипячению в воде. Отметим, что образцы при этом находятся в стеклообразном состоянии, поскольку их температура T_c^H выше 122 °C. Резкий рост при 100 °C значений E'' и $\text{tg } \delta$ для образцов, отвержденных по режиму I, обусловлен тем, что они при этой температуре претерпевают переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое (для них T_c^H ниже 86 °C), который всегда сопровождается значительными потерями механической энергии.

Обобщая результаты исследований, приведенных в табл. 2–4, отметим, что при введении наполнителей одни параметры, определенные методом динамической механической спектроскопии, а именно модули $E'_{25^\circ\text{C}}$, $E'_{\text{в.э.}}$, E''_M существенно возрастают, а другие ($\text{tg } \delta_M$, $T_{\text{tg } \delta_M}$, $T_{E''_M}$, T_c^H , T_c^K) изменяются довольно мало., Температура

T_c^k , хотя и несколько выше, но достаточно хорошо коррелирует с температурой максимума тангенса угла механических потерь. Величина максимума $tg\delta$ практически не изменяется при добавлении наполнителя. Хотя, если бы потери были обусловлены только движением молекул

полимера, то для наполненного полимера максимум $tg\delta$ должен быть меньше в соответствии с соотношением Нельсона [7]:

$$tg\delta_k \approx tg\delta_{II} \cdot v_{II} \quad (6)$$

где k – композит (наполненный полимер); v_{II} – объемная доля полимера.

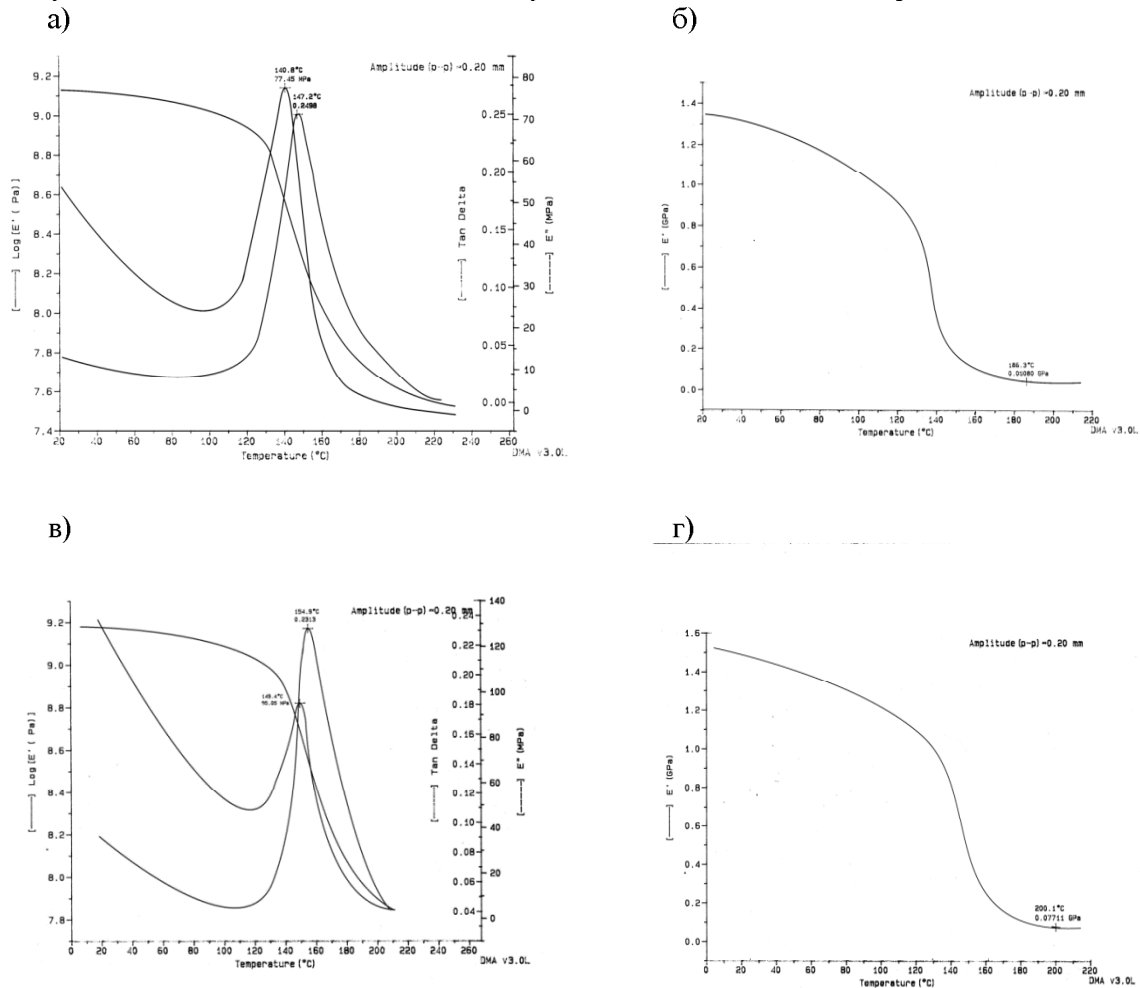


Рис. 3. Температурные зависимости логарифма динамического модуля упругости, модуля потерь и тангенса угла механических потерь (а, в) и динамического модуля упругости (б, г) для исходного эпоксидного полимера (а, б) и композита, содержащего 50 масс. ч. омиакарба (в, г), после их экспозиции в кипящей воде в течение трех часов

Таблица 5

Влияние воды на динамические механические свойства эпоксидных композиционных материалов

Наполнитель		Параметр			
		E''_{25} , МПа ¹⁾	E''_{100} , МПа ¹⁾	$tg \delta_{25}$ ²⁾	$tg \delta_{100}$ ²⁾
Исходный образец ³⁾	режим I	18	115	0,003	0,28
	режим II	41	22	0,029	0,026
	кипячение	53	23	0,032	0,022
Омиакарб ⁴⁾	режим I	20	465	0,025	0,92
	режим II	50	37	0,036	0,027
	кипячение	110	51	0,072	0,044
Кварцевая мука ⁴⁾	режим I	100	244	0,060	0,61
	режим II	96	47	0,049	0,029
	кипячение	215	74	0,077	0,036

¹⁾ Модуль потерь при температуре 25 и 100 °C соответственно

²⁾ Тангенс угла механических потерь при 25 и 100 °C соответственно

³⁾ 100 масс. ч. ЭД-20 + 12 масс. ч. ДЭТА

⁴⁾ содержание наполнителя 50 масс. ч.

Очевидно, если в ненаполненном полимере $\nu_{\text{п}}=1$, то в наполненном $\nu_{\text{п}}=1-\nu_{\text{н}}$, где $\nu_{\text{н}}$ – объемная доля наполнителя. Как видно из табл. 2, небольшое снижение максимального значения тангенса угла механических потерь (и при этом меньшее, чем предсказывает соотношение Нильсена) наблюдается для нормкаля-2 и микробарита. Для омиакарга имеет место даже увеличение $\text{tg}\delta_{\text{м}}$ (значение $\text{tg}\delta_{\text{к}}$ в точке максимума) по сравнению с базовым образцом. Это свидетельствует о том, что в наполненном полимере происходит дополнительное рассеяние механической энергии, источником которого может быть, например, трение между частицами наполнителя или между наполнителем и полимером. При содержании молотого карбоната кальция, равном 50 масс.ч., его объемная доля составляет около 0,17. Тогда $\nu_{\text{п}}=0,83$, а $\text{tg}\delta_{\text{к}} \approx 1,052 \cdot 0,83 = 0,873$, что хорошо согласуется с экспериментальным значением $\text{tg}\delta_{\text{м}}$ только для образца, содержащего нормкаль-2. Но при увеличении содержания и этого наполнителя до 100 масс. ч. (объемная доля 0,29) экспериментальная величина $\text{tg}\delta_{\text{м}}$, равная 1,026, существенно превышает расчетное значение, равное 0,746.

Экспериментальные величины динамического модуля упругости достаточно хорошо согласуются со значениями, рассчитанными по формуле:

$$E'_{\text{к}} = E'_{\text{п}} \nu_{\text{п}} + A \cdot E'_{\text{н}} \cdot \nu_{\text{н}} \quad (7),$$

где $E'_{\text{п}}$, $E'_{\text{н}}$ и $E'_{\text{к}}$ – динамические модули упругости исходного полимера, наполнителя и композита соответственно; $\nu_{\text{п}}$ и $\nu_{\text{н}}$ – объемные доли полимера и наполнителя соответственно; A – эмпирическая константа, зависящая от степени адгезии между наполнителем и матрицей.

Так, при условии $A=0,115$ для композиции, содержащей нормкаль-2 в количестве 50 масс. ч., имеем расчетное значение $E'_{\text{к}}=2,60$, а в эксперименте – 2,65 (при 25 °С). Для композиции, содержащей 100 масс.ч. нормкаля, эти величины соответственно равны 3,15 и 3,03.

Поведение динамического модуля упругости в высокоэластическом состоянии $E_{\text{в.э}}$, достаточно хорошо может быть описано аналитической зависимостью Гута-Смолвуда [7]:

$$E_{\text{к}} = E_{\text{п}}(1 + 2,5\nu_{\text{н}} + 14,1\nu_{\text{н}}^2) \quad (8),$$

где $E_{\text{к}}$ и $E_{\text{п}}$ – соответственно динамические модули упругости наполненного и исходного полимера, $\nu_{\text{н}}$ – объемная доля наполнителя в полимере.

Для образцов отверженных по режиму I при содержании наполнителя 50 и 100 масс.ч. расчет дает значения модуля $E_{\text{в.э}}$ 105,2 и 167,1 МПа соответственно, что достаточно хорошо согласуется с экспериментальными величинами (82,8 и 209,1 МПа для образцов, содержащих кварцевую муку).

Более высокий уровень механических потерь в образце, подвергшемся кипячению в воде, может быть объяснен спецификой действия сорбированной влаги на свойства полимерной матрицы. Прямой эксперимент по определению влияния воды на величину $\sigma_{\text{вн}}$ свидетельствуют о довольно ощутимом увеличении данного параметра (табл. 6). Одновременно возрастают когезионная прочность и деформация при разрыве. Все это позволяет предположить, что наличие в отверждающейся системе воды приводит к формированию более плотной химической сетки. Результаты измерения степени отверждения эпоксидного полимера (ЭП) подтверждают это предположение (табл. 6).

Таблица 6

Влияние воды на свойства ЭП, отверженного ДЭТА

Содержание воды в полимере, масс. ч	$\sigma_{\text{вн}}$ (МПа) при температуре, °С		$\sigma_{\text{р}}$, МПа	$\epsilon_{\text{р}}$, %	Степень отверждения ЭП, %
	20	-60			
0	3,1	6,1	30	0,9	72,7
0,5	4,1	9,3	34	1,0	78,1
1,0	5,3	11,8	37	1,1	81,7

Сложный характер влияния воды на степень превращения эпоксидных групп, уровень внутренних напряжений и деформационно-прочностные свойства может быть объяснен на основе предложенного ранее [10–12] механизма влияния жидких сред на свойства ЭП, который состоит в наложении эффектов пластификации и резкого ускорения процесса доотверждения полимера. Сорбированная полимером жидкость ослабляет физические связи, что приводит к увеличению

интенсивности молекулярного движения. Вследствие этого повышается вероятность контакта непрореагировавших реакционноспособных (эпоксидных и аминных) групп, и, следовательно, образования дополнительных химических сшивок.

Выводы. Проведено системное исследование зависимости динамических механических свойств эпоксидных композиционных материалов от химической природы, размера частиц и

концентрации дисперсных наполнителей. Показано, что при введении наполнителей одни параметры, определенные методом динамической механической спектроскопии, а именно модули упругости в стеклообразном и высокоэластическом состояниях, а также модуль потерь существенно возрастают, а другие (максимум тангенса угла механических потерь и температуры максимумов $\text{tg}\delta_m$ и модуль потерь, а также температуры, связанные с расстеклованием полимерной матрицы) изменяются довольно мало. Температура конечного участка перехода полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние достаточно хорошо коррелирует с температурой максимума тангенса угла механических потерь. Величина максимума $\text{tg}\delta$ практически не изменяется при добавлении наполнителя. Установлено, что в наполненном полимере происходит дополнительное рассеяние механической энергии, которое может быть связано с трением между частицами наполнителя или между наполнителем и полимером.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. 296 с.
2. Машиностроение. Энциклопедия в сорока томах. Под ред. К.В. Фролова. М.: Машиностроение. 1994–2013. Т. XXI. С. 90–92.
3. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978. 336 с.
4. Волосков Г.А., Липская В.А. Установка для исследования остаточных напряжений в материалах на основе отверждающихся синтетических смол // Заводская лаборатория. 1976. №10. С. 1264–1266.
5. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. Киев: Наук. думка, 1990. 200 с.
6. Аскадский А.А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973. 448 с.
7. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. Пер. с англ. Под ред. Ю.К. Годовского. М.: Химия. 1979. 440 с.
8. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Химия. 1973. 416 с.
9. Химические реакции полимеров: В 2-х томах. Под ред. Е. Феттеса; Пер. с англ. Под ред. З.А. Роговина. М.: Мир. 1967. Т.2. 403 с.
10. Кочергин Ю.С., Кулик Т.А., Зайцев Ю.С., Аскадский А.А. Ускорение процесса отверждения эпоксидных полимеров в воде на глубоких стадиях превращения // Кинетика и механизм макромолекулярных реакций. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1984. С. 25.
11. Кулик Т.А., Прядко А.Ф., Кочергин Ю.С. и др. Воздействие жидких сред на свойства эпоксидно-каучуковых полимеров // Пластические массы. 1986. № 12. С. 19–20.
12. Кочергин Ю.С., Кулик Т.А., Прядко А.Ф. и др. Механизм влияния воды на свойства эпоксиполимеров // Пластические массы. 1985. № 11. С. 29–31.

Kochergin Yu.S., Popova O.S., Grigorenko T.I.

INFLUENCE OF DISPERSE MINERAL FILLERS ON DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITE MATERIALS

The dynamic mechanical properties of composite materials based on epoxy polymers filled with ground calcium carbonate, quartz flour and microbarite depending on the chemical nature, size and concentration of filler, the curing regime and the effects of water. It is shown that the filling of the composition contributes to the increase in dynamic modulus of elasticity and modulus of losses, the temperatures of maxima of the modulus losses and tangent of mechanical losses. The value of maximum of angle tangent of the mechanical loss remains practically unchanged when adding filler.

Key words: epoxy composite materials, ground calcium carbonate, fillers, dynamic mechanical properties, mode of curing.

Кочергин Юрий Сергеевич, доктор технических наук, профессор

Адрес: 86114, г. Макеевка, Донецкой обл., д.80, кв.189

E-mail: ivano.tanya2011@yandex.ua

Попова Оксана Сергеевна, старший преподаватель кафедры товароведения и экспертизы непродовольственных товаров

Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского

Адрес: 83017, Донецк, ул. Щорса, 31.

E-mail: OMango@yandex.ru

Григоренко Татьяна Ильинична, кандидат технических наук

Адрес: 83059, г. Донецк, пр. Ильича, 97

E-mail: grigorencot2013@mail.ru
