

УДК 667.64:678.026

Д-р техн. наук А. В. Букетов, Д. О. Зінченко, С. О. Сметанкін, В. Д. Нігалатій

Херсонська державна морська академія, м. Херсон

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕДІНКИ АНТИФРИКЦІЙНИХ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ ПРИ ЗРОСТАННІ ТЕМПЕРАТУРИ

Досліджено вплив дисперсних наповнювачів MoS_2 та $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ на теплофізичні властивості епоксикомпозитів. Встановлено, що на різних температурних ділянках випробувань термічний коефіцієнт лінійного розширення матеріалів збільшується зі зростанням температури. Крім того, проведено термогравіметричний (ТГА) та диференційно-термічний (ДТА) розроблених матеріалів при підвищених температурах. Установлено максимальні значення ендотермічних та екзотермічних ефектів у композитах залежно від їх наповнення. Додатково досліджено відносну втрату маси композитів при підвищенні температури. Розраховано енергію активації розроблених полімерних композитів.

Ключові слова: епоксидний композит, наповнювач, теплостійкість, термостійкість, енергія активації, деструкція, екзоэффект, втрата маси.

Вступ

На сьогодні все більшої уваги приділяють надійності і довговічності технологічного устаткування, яке працює в умовах впливу знакозмінних температур. У цьому аспекті цікавим є використання матеріалів на основі епоксидних олігомерів, які знайшли широке застосування у промисловості завдяки комплексу цінних властивостей. Висока хімічна стійкість до впливу агресивних середовищ, підвищена зносостійкість зумовлює широке застосування епоксидних композитів у вигляді покриттів для захисту металевих деталей від спрацювання при терті [1].

Незважаючи на підвищені експлуатаційні характеристики епоксикомпозитів, шляхи їх вдосконалення далеко не вичерпані. Одним з перспективних шляхів покращення властивостей матеріалів є введення у зв'язувач активних наповнювачів. Актуальним у цьому плані є використання різних за природою та особливостями структури дисперсних часток, які мають високу міцність та теплостійкість, низьку усадку. Відомо [2], що активацію зв'язувача до між фазової взаємодії при зшиванні композицій проводять фізичним або фізико-хімічним методом. У першому випадку вводять у композицію активні чи неактивні наповнювачі. Другий спосіб, окрім введення активних часток, передбачає ультразвукову обробку композицій з метою їх дегазації, покращення змочування наповнювача, а також активації макромолекул олігомеру до взаємодії з активними центрами на поверхні добавок [4–6].

Постановка задачі

На основі залежності властивостей матеріалів від вмісту наповнювачів установити критичний вміст мікродисперсних часток у зв'язувачі для формування композитів з покращеними теплофізичними властивостями.

Огляд літератури

Вивченню властивостей епоксидних композитів (КМ) присвячено публікації, у яких в основному висвітлюють питання хімії і технології формування матеріалів, а також наведено основні характеристики нових композитів [2–4]. Значний науковий і практичний досвід зі створення і дослідження композитів на основі епоксидних зв'язувачів висвітлено у працях авторів, таких як: Ю. С. Ліпатов, В. І. Похмурський, Є. П. Мамуня, П. Д. Стухляк (Україна); Г. М. Бартєнев, А. Н. Пономарев, Т. А. Низина (Росія); Л. Сперрлінг, С. Ньюмен (Англія) та ін.

Слід зазначити, що дослідженню теплофізичних властивостей епоксикомпозитів приділять значну увагу [5–7]. Однак, на сьогодні важливим є аналіз перебігу фізико-хімічних процесів та структурних перетворень у епоксидних матеріалах з дисперсними добавками, у тому числі й антифрикційними, при підвищених температурах.

Матеріали і методи

Як основний компонент для зв'язувача при формуванні КМ вибрано епоксидний діановий олігомер марку ЕД-20 (ГОСТ 10587-84).

Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах [5]. Зшивали КМ, вводячи твердник у композицію при стехіометричному співвідношенні компонентів за вмісту (мас.ч.) – ЕД-20 : ПЕПА – 100 : 10.

Як наповнювачі було використано частки дисульфиду молібдену (ДМ) і мікротальку (МТ) з дисперсністю 7...10 мкм.

ДМ є сухою мастильною речовиною зі стабільними властивостями при експлуатації у середовищі за діа-

пазону температур $T = 25 \dots 350$ °С. МТ застосовують як наповнювач у гумовій, паперовій, лакофарбовій галузях промисловості.

Епоксидні КМ формували за технологією, наведеною у праці [5].

Експерименти

У роботі досліджували такі властивості КМ: термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР), теплостійкість (Т), термостійкість (ДТА і ТГА), енергія активації (Е).

Теплостійкість за Мартенсом КМ визначали згідно з ГОСТ 21341-75. Методика дослідження полягає у визначенні температури, при якій досліджуваний зразок нагрівали зі швидкістю $\nu = 3$ К/хв під дією постійного згинального навантаження $F = 5 \pm 0,5$ МПа, внаслідок чого він деформується на задану величину ($h = 6$ мм).

Термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) матеріалів розраховували за кривою залежності відносної деформації від температури, апроксимуючи цю залежність експоненціальною функцією. Відносну деформацію визначали за зміною довжини зразка при підвищенні температури у стаціонарних умовах (ГОСТ 15173-70). Розміри зразків для дослідження: $65 \times 7 \times 7$ мм, непаралельність шліфованих торців складала не більше 0,02 мм. Перед дослідженням вимірювали довжину зразка з точністю $\pm 0,01$ мм. Швидкість підняття температури становила $\nu = 2$ К/хв.

Відхилення значень при дослідженнях показників теплофізичних властивостей КМ (теплостійкість за Мартенсом, ТКЛР) становило 4...6 % від номінального.

Для дослідження впливу кількості наповнювача на термічні перетворення у композитах застосовували метод термогравіметричного (ТГА) і диференціально-термічного (ДТА) аналізу, використовуючи дериватограф «Thermoscan-2». Дослідження проводили у температурному діапазоні $\Delta T = 298 \dots 873$ К, використовуючи кварцові тиглі для зразків з об'ємом $V = 0,5$ см³. Під час дослідження швидкість підняття температури становила $\nu = 10$ К/хв, при цьому як еталонну речовину використовували Al_2O_3 ($m = 0,5$ г), наважка досліджуваного зразка становила $m = 0,3$ г. Похибка визначення температури становила $T = \pm 1$ К. Точність визначення теплових ефектів – 3 Дж/г. Точність визначення зміни маси зразка – $m = 0,001$ г.

Результати

Для визначення оптимального вмісту наповнювачів у епоксидному зв'язувачі на початковому етапі досліджували теплостійкість за Мартенсом КМ, наповнених мікродисперсними частками ДМ та МТ, у температурному діапазоні $\Delta T = 273 \dots 373$ К. При цьому вміст наповнювачів змінювали в межах $q = 5 \dots 80$ мас.ч.

Експериментально встановлено (рис. 1), що теплостійкість матриці при наведених вище режимах зшивання становить $T = 341$ К. Введення у епоксидний олігомер часток дисперсного наповнювача ДМ за вмісту

$q = 5 \dots 80$ мас.ч. (тут і далі за текстом вміст дисперсних часток наведено у мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру) приводить до монотонного збільшення показників теплостійкості КМ до $T = 355 \dots 379$ К (рис. 1, крива 1). Такі результати можна пояснити збільшенням когезійної міцності матеріалів внаслідок введення дисперсних часток, а, отже, зменшенням молекулярної рухливості структурних елементів ланцюгів макромолекул епоксидного полімеру.

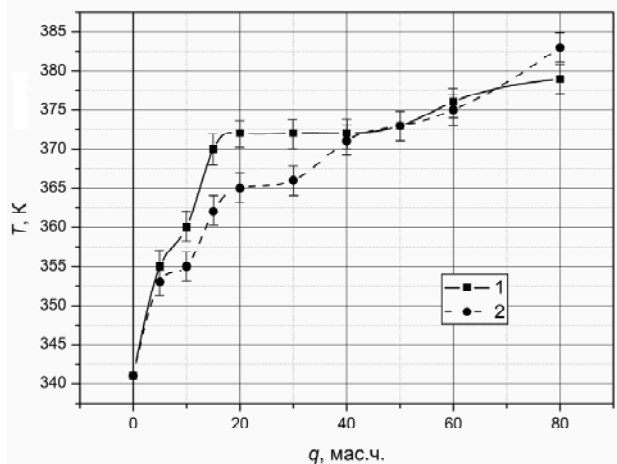


Рис. 1. Залежність теплостійкості (Т) КМ від вмісту мікродисперсних наповнювачів: 1 – ДМ; 2 – МТ

Стосовно наповнювача МТ можна констатувати про аналогічну тенденцію у зміні властивостей КМ залежно від вмісту дисперсних часток (рис. 1, крива 2). Зокрема, при введенні дисперсного наповнювача за вмісту $q = 5 \dots 80$ мас.ч. спостерігали монотонне збільшення показників теплостійкості КМ від $T = 341$ К (для полімерної матриці) до $T = 353 \dots 383$ К. Максимум на кривих залежності теплостійкості від вмісту ДМ та МТ встановлено за вмісту наповнювачів у кількості $q = 80$ мас.ч. ($T = 379$ К для КМ з ДМ та $T = 383$ К для КМ з МТ). Як зазначено вище, встановлене суттєве збільшення показників теплостійкості пов'язане зі зменшенням молекулярної рухливості структурних елементів ланцюгів у системі та підвищенням хімічної взаємодії активних центрів на поверхні часток наповнювача з макромолекулами та сегментами епоксидного зв'язувача при зшиванні КМ.

На наступному етапі досліджували ТКЛР епоксидних композитів, наповнених частками ДМ та МТ. Експериментально встановлено, що зі зростанням температури ТКЛР епоксидних композитних матеріалів зменшується (табл. 1, табл. 2). Дослідження поведінки КМ у зоні лінійного розширення при $\Delta T = 303 \dots 473$ К дозволяє стверджувати, що найменшим значенням ТКЛР характеризуються матеріали із вмістом ДМ та МТ у кількості $q = 80$ мас.ч. При цьому значення ТКЛР для ДМ становить $\alpha = 6,9 \times 10^{-5}$ К⁻¹, а для МТ – $\alpha = 7,9 \times 10^{-5}$ К⁻¹. Тобто максимальна кількість рівномірно розподілених

за об'ємом часток наповнювача забезпечує формування сітчастої структури полімеру з максимальним ступенем зшивання. Це дозволяє забезпечити стійкість розроблених матеріалів до лінійних та об'ємних деформацій у процесі експлуатації.

Важливим релаксаційним переходом у епоксикомпозитах є температура склування (T_c), яка характеризує значення кінетичної енергії структурних елементів полімеру, а отже, і швидкість переходу матеріалу із високоеластичного у склоподібний стан. При цьому з підвищенням температури збільшується рухливість основного ланцюга макромолекул і сегментів епоксидного зв'язувача, а отже, і швидкість їх переходу із нерівноважного стану в рівноважний. Тобто зі зростанням температури склування релаксаційні процеси відбуваються повільніше [5, 6]. При цьому максимальними значенням T_c характеризується КМ із вмістом часток МТ у кількості $q = 60 \dots 80$ мас.ч. (табл. 2) відповідно, що свідчить про значну міжмолекулярну взаємодію структурних елементів при зшиванні, що зумовлює швидкий перебіг релаксаційних процесів. Це у свою чергу дозволяє попередити розтріскування і розшарування КМ у процесі експлуатації. Водночас слід зазначити, що температура склування при збільшенні вмісту часток ДМ у КМ монотонно зменшується (табл. 1). Такі суперечливі дані між динамікою показників температури склування, ТКЛР і теплостійкістю (показники двох останніх властивостей зростають при збільшенні вмісту часток)

передбачають проведення додаткових досліджень теплофізичних властивостей КМ.

Додаткове дослідження усадки композитів дозволяє стверджувати, що її показники не перевищували $\dot{\epsilon} = 0,28\%$ для КМ, наповненого ДМ, та $\dot{\epsilon} = 0,16\%$ для КМ, наповненого МТ (табл. 1). При цьому мінімальним значенням усадки характеризуються КМ із вмістом часток ДМ та МТ у кількості $q = 80$ мас.ч., яка становить $\dot{\epsilon} = 0,06\%$ та $\dot{\epsilon} = 0,02\%$ відповідно. Це свідчить про седиментаційну стійкість композицій (остання свідчить про можливість нанесення матеріалів на довговимірні поверхні складного профілю) та їх довговічність у процесі експлуатації.

Отже, на основі аналізу результатів дослідження теплостійкості, ТКЛР, температури склування та усадки КМ можна стверджувати, що при експлуатації технологічного устаткування в умовах впливу підвищених температур доцільним є використання композитів з частками ДМ та МТ у кількості $q = 60 \dots 80$ мас.ч.

У роботі додатково досліджували й аналізували поведінку епоксидних композитів за підвищених температур (термостійкість) методом термогравіметричного (ТГА) та диференціально-термічного (ДТА) аналізу. На основі експериментальних досліджень КМ, наповнених ДМ, встановлено відсутність втрати маси зразків у температурній області $\Delta T = 303,0 \dots 555,9$ К (рис. 2, табл. 3).

Таблиця 1 – Теплофізичні властивості КМ, наповнених ДМ

Вміст наповнювача, q , мас.ч.	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}$, K^{-1}				Температура склування, T_c , К	Усадка, $\dot{\epsilon}$, %
	Температурні діапазони випробування, ΔT , К					
	303...323	303...373	303...423	303...473		
5	2,9	4,2	7,7	10,2	334	0,28
10	2,2	4,6	7,4	10,1	331	0,20
15	2,4	4,9	7,1	9,8	326	0,17
20	2,2	4,6	6,9	9,8	323	0,17
30	2,8	4,8	6,9	9,4	323	0,15
40	2,1	4,5	6,4	8,4	320	0,14
50	1,7	4,1	5,9	8,1	314	0,12
60	1,5	3,9	4,9	7,1	311	0,09
80	1,5	3,5	4,6	6,9	310	0,06

Таблиця 2 – Теплофізичні властивості КМ, наповнених МТ

Вміст наповнювача, q , мас.ч.	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}$, K^{-1}				Температура склування, T_c , К	Усадка, $\dot{\epsilon}$, %
	Температурні діапазони випробування, ΔT , К					
	303...323	303...373	303...423	303...473		
5	3,2	4,4	7,3	9,6	303	0,16
10	2,8	4,3	7,2	9,5	305	0,13
15	2,8	4,3	7,1	9,4	311	0,08
20	2,8	4,2	6,7	9,4	312	0,08
30	2,7	3,9	6,6	9,2	313	0,06
40	2,5	3,8	6,6	8,9	313	0,06
50	2,3	3,6	6,7	8,7	315	0,05
60	1,9	3,4	6,5	8,3	317	0,03
80	1,8	3,6	5,5	7,9	317	0,02

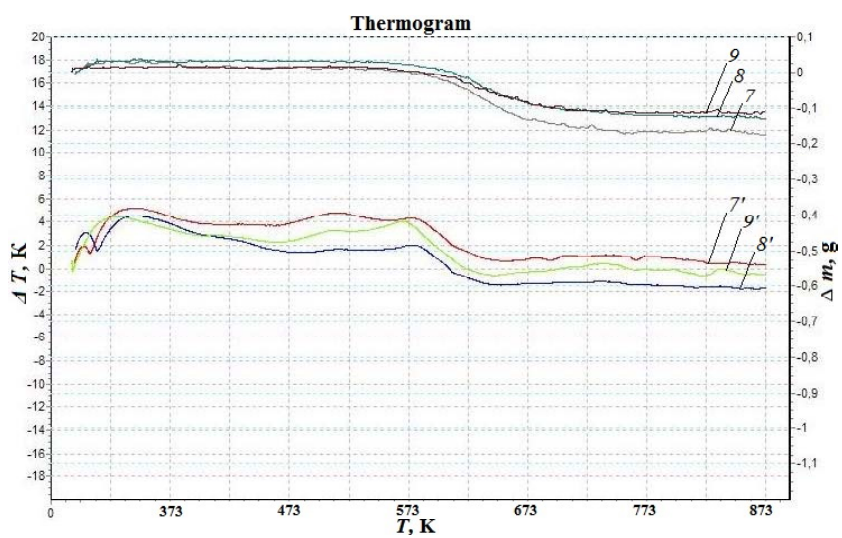
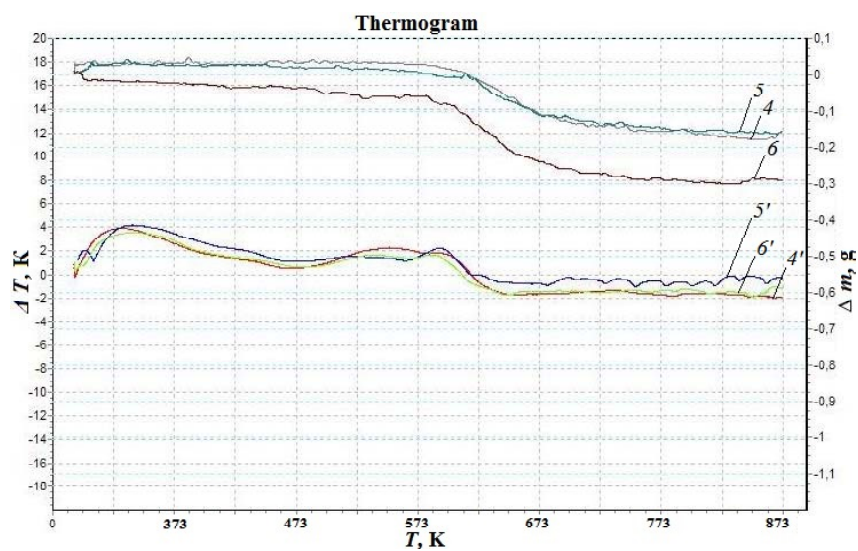
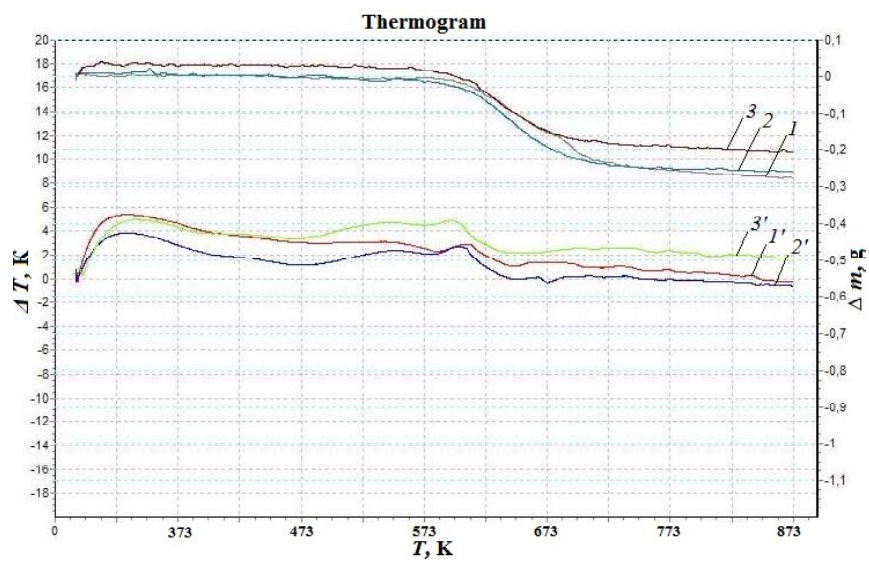


Рис. 2. Дериватограммы КМ, наповненных ДМ:

1–9 – ТГА; 1'–9' – ДТА; 1,1' – 5 мас.ч.; 2,2' – 10 мас.ч.; 3,3' – 15 мас.ч.; 4,4' – 20 мас.ч.;
5,5' – 30 мас.ч.; 6,6' – 40 мас.ч.; 7,7' – 50 мас.ч.; 8,8' – 60 мас.ч.; 9,9' – 80 мас.ч.

Таблиця 3 – Термостійкість КМ, наповненого ДМ

q , мас.ч.	T_0 , К	T_5 , К	T_{10} , К	T_{20} , К	T_K , К	ε_m , %
5	593,0	611,0	619,5	635,8	758,5	82,7
10	591,8	608,6	618,2	630,5	752,9	75,7
15	586,8	604,6	615,1	626,5	742,4	66,3
20	583,2	605,0	616,0	632,8	740,1	56,7
30	585,7	620,9	624,9	638,0	743,6	53,6
40	583,0	598,5	604,9	615,0	752,9	51,3
50	578,6	600,3	612,4	629,8	734,4	50,7
60	555,9	596,1	611,3	631,2	763,9	49,1
80	568,4	602,7	617,6	640,9	763,2	38,4

Примітка: T_0 – початкова температура втрати маси (початок деструкції); T_5 , T_{10} , T_{20} – температури втрати маси (5 %, 10 %, 20 %); T_K – кінцева температура втрати маси (завершення деструкції); ε_m – відносна втрата маси.

На основі вищезазначених даних можна стверджувати, що параметр відносної втрати маси, як і кінцева температура деструкції, є визначальними факторами у процесі експлуатації розроблених матеріалів, позаяк при T_K відбувається руйнування максимальної кількості зв'язків. Діапазон значень відносної втрати маси КМ, наповненого ДМ, становить $\varepsilon_m = 38,4 \dots 82,7$ %. Мінімальним значенням втрати маси характеризується КМ із вмістом часток ДМ у кількості $q = 60 \dots 80$ мас.ч., яке становить $\varepsilon_m = 38,4 \dots 49,1$ %. При цьому дані значення у 1,7...2,2 рази є меншими порівняно з КМ, що містять частки ДМ за мінімальної кількості ($q = 5$ мас.ч.). Це свідчить про рівномірний перебіг процесів деструкції при нагріванні КМ: внаслідок флуктуації градієнту температур в системах енергія теплового руху макромолекул стає співвимірною з енергією хімічних зв'язків на межі поділу фаз «наповнювач – полімер».

Стосовно КМ, наповнених МТ, можна констатувати відсутність втрати маси у температурній зоні $\Delta T = 303,0 \dots 609,9$ К (рис. 3, табл. 4). У цьому випадку параметр відносної втрати маси, як і початкова та кінцева температура деструкції, є визначальними факторами у процесі експлуатації розроблених матеріалів. Діапазон значень відносної втрати маси КМ, наповненого МТ, становить $\varepsilon_m = 35,2 \dots 69,7$ %. Мінімальним значенням втрати маси характеризуються КМ із вмістом часток МТ у кількості $q = 50 \dots 80$ мас.ч., які становлять $\varepsilon_m = 35,2 \dots 46,7$ %. При цьому отримані значення на $\Delta\varepsilon_m = 2,3 \dots 3,2$ % є меншими порівняно з показниками КМ, наповнених частками ДМ, за такого ж вмісту. Це пояснюють тим, що гексагональна кристалічна решітка часток мікротальку утворена з молекул кисню і кремнію, а це забезпечує додаткову термостійкість КМ з данним наповнювачем.

Одним із визначальних параметрів при експлуатації розроблених матеріалів є значення екзотермічних ефектів (T_n , T_{max}), які характеризують початок деформації та структурні перетворення в основних ланцюгах макромолекул епоксидної матриці (табл. 5, табл. 6).

Аналіз кривих ДТА КМ, наповнених ДМ (рис. 2, криві 1'–9'), у вищезазначеному діапазоні температур ($\Delta T = 303,0 \dots 555,9$ К) дозволив виявити екзотермічні ефекти, які не супроводжуються втратою маси. Вважали, що такий ефект пов'язаний передусім із виділенням вологи і непрореагованих компонентів у процесі нагрівання композиції. Додатково виявлено екзотермічні ефекти у діапазоні температур $\Delta T = 461,4 \dots 654,3$ К (табл. 5). При цьому важливим є максимальне значення екзоэффекту. Можна констатувати, що зміщення піку екзотермічного ефекту в область високих температур зумовлено стійкістю фізико-хімічних зв'язків до руйнування, а отже, такі матеріали відзначаються поліпшеною термостійкістю. Встановлено, що максимальне значення піку екзоэффекту становить $T_{max} = 601,1 \dots 610,0$ К для КМ, наповненого ДМ у кількості $q = 5 \dots 15$ мас.ч.

Крім того, збільшення інтервалу екзоэффекту ΔT_1 свідчить про підвищення рухливості і деформації компонентів епоксидного зв'язувача. Комплексна оцінка T_n і T_{max} (табл. 5) дозволяє стверджувати, що КМ, наповнені ДМ у кількості $q = 5 \dots 15$ мас.ч., характеризуються підвищеною термостійкістю.

Стосовно композитів з частками МТ встановлена така тенденція зміни структури КМ в умовах впливу теплового поля. Виявлено екзотермічні ефекти у діапазоні температур $\Delta T = 471,6 \dots 658,4$ К, а максимальне значення піку екзоэффекту становить $T_{max} = 557,0 \dots 562,1$ К для КМ, наповненого МТ у кількості $q = 5 \dots 10$ мас.ч. (табл. 6). При цьому найменше значення піку екзоэффекту характерне для КМ, наповненого МТ, за вмісту $q = 80$ мас.ч. і становить $T_{max} = 512,1$ К. Збільшення вмісту наповнювача до $q = 80$ мас.ч. призводить до перенасичення композиту антифрикційною добавкою, погіршенням його змочування. У свою чергу це зумовлює інтенсивну міжшарову рухливість у матеріалах під час підвищення температури. Комплексна оцінка показників T_n і T_{max} (табл. 6) дозволяє стверджувати, що КМ, наповнений МТ у кількості $q = 5 \dots 10$ мас.ч., характеризується підвищеною термостійкістю.

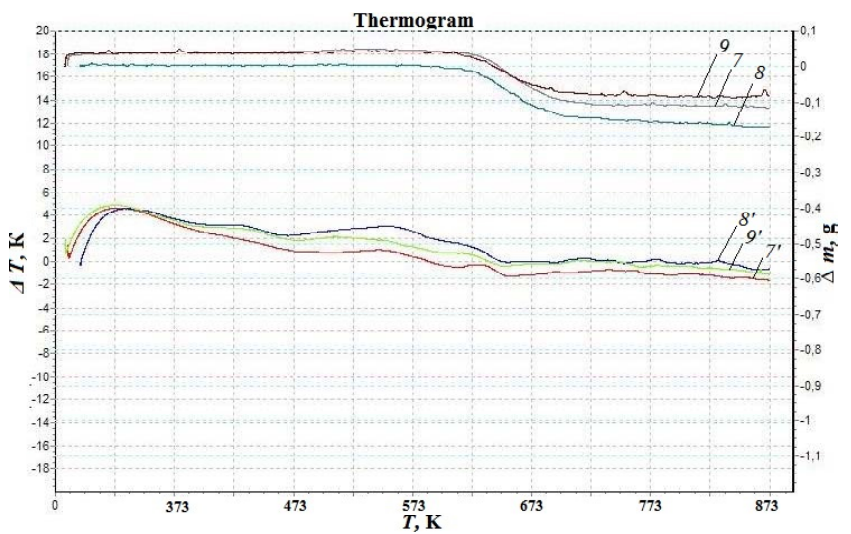
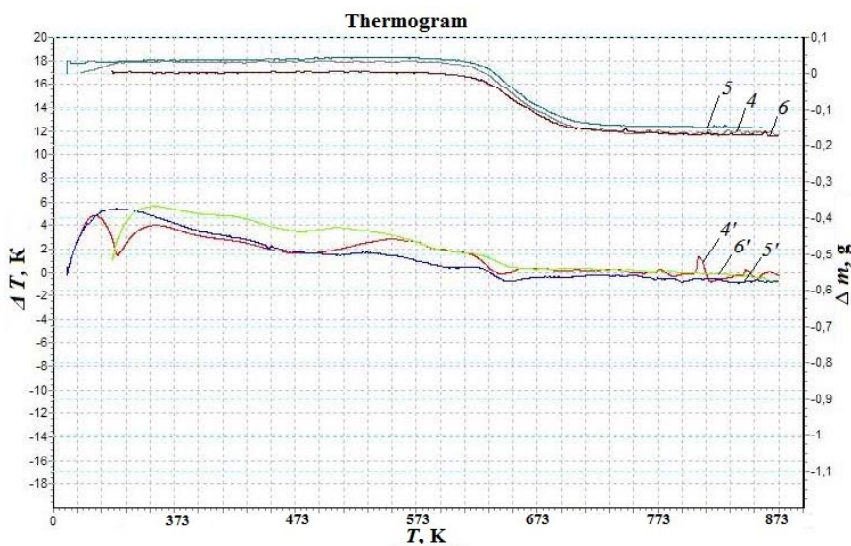
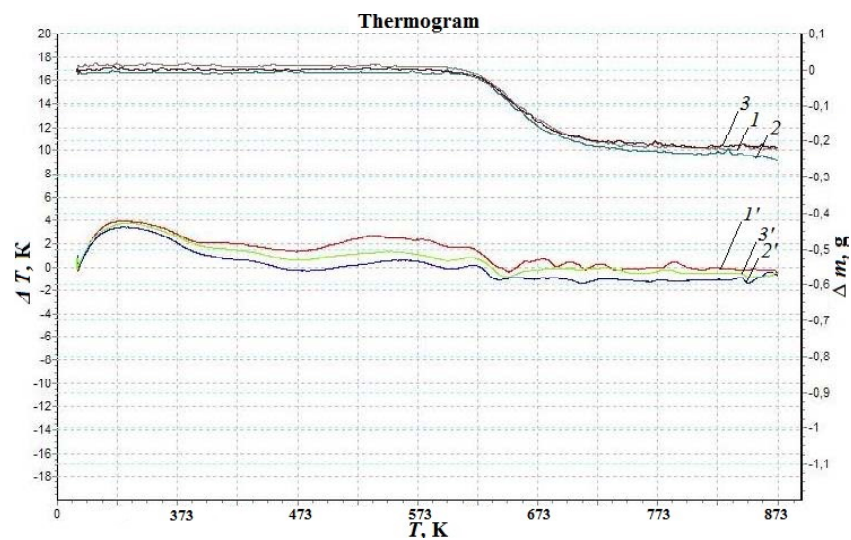


Рис. 3. Дериватограми КМ, наповнених МТ:

1–9 – ТГА; 1'–9' – ДТА; 1,1' – 5 мас.ч.; 2,2' – 10 мас.ч.; 3,3' – 15 мас.ч.; 4,4' – 20 мас.ч.; 5,5' – 30 мас.ч.; 6,6' – 40 мас.ч.; 7,7' – 50 мас.ч.; 8,8' – 60 мас.ч.; 9,9' – 80 мас.ч.

Таблиця 4 – Термостійкість КМ, наповненого МТ

q , мас.ч.	T_0 , К	T_5 , К	T_{10} , К	T_{20} , К	T_K , К	ϵ_m , %
5	609,9	625,1	631,1	642,3	697,9	69,7
10	613,7	627,4	634,1	643,5	694,4	69,0
15	610,2	625,2	632,7	640,0	694,4	65,3
20	612,2	626,6	635,7	646,1	692,5	61,5
30	614,5	630,3	637,2	647,3	702,6	57,1
40	613,1	630,8	639,3	651,2	708,8	51,5
50	620,8	633,2	641,9	653,2	714,9	46,7
60	621,1	632,2	640,9	654,2	720,1	44,7
80	621,4	632,0	640,9	657,4	721,0	35,2

Примітка: T_0 – початкова температура втрати маси (початок деструкції); T_5 , T_{10} , T_{20} – температури втрати маси (5 %, 10 %, 20 %); T_K – кінцева температура втрати маси (завершення деструкції); ϵ_m – відносна втрата маси.

Таблиця 5 – Температурні інтервали екзофектів КМ, наповнених ДМ, згідно ДТА

Вміст наповнювача, q , мас.ч.	Температурні інтервали екзофектів				Максимальне значення екзофектів, T_{max} , К
	T_n , К	T_K' , К	ΔT_1 , К	ΔT_2 , К	
5	486,6	648,6	162,0	1,81	610,0
10	480,3	648,0	167,7	2,76	603,0
15	478,1	644,8	166,7	2,68	601,1
20	470,5	644,5	174,0	3,90	553,8
30	464,1	638,3	174,2	2,79	594,7
40	479,1	645,2	166,1	3,34	587,9
50	468,4	654,3	185,9	4,20	520,3
60	484,6	646,4	161,8	3,50	579,7
80	461,4	643,7	182,3	4,66	573,8

Примітка: T_n – початкова температура екзофекту; T_K' – кінцева температура екзофекту; ΔT_1 – температурний інтервал екзофекту; ΔT_2 – різниця температур між зразком, у якому відбуваються перетворення, і еталоном, у якому перетворень немає.

Таблиця 6 – Температурні інтервали екзофектів КМ, наповнених МТ, згідно ДТА

Вміст наповнювача, q , мас.ч.	Температурні інтервали екзофектів				Максимальне значення екзофектів, T_{max} , К
	T_n , К	T_K' , К	ΔT_1 , К	ΔT_2 , К	
5	478,5	642,7	164,2	2,73	557,0
10	484,5	647,0	162,5	2,62	562,1
15	481,6	646,9	165,3	2,18	552,7
20	482,6	645,3	162,7	2,99	554,5
30	498,6	658,4	169,8	2,42	536,7
40	482,3	649,8	167,5	3,34	513,7
50	487,6	650,7	163,1	2,25	545,6
60	471,6	652,1	180,5	3,18	553,3
80	472,7	637,7	165,0	3,44	512,1

Примітка: T_n – початкова температура екзофекту; T_K' – кінцева температура екзофекту; ΔT_1 – температурний інтервал екзофекту; ΔT_2 – різниця температур між зразком, у якому відбуваються перетворення, і еталоном, у якому перетворень немає.

Таблиця 7 – Результати досліджень зразків КМ, наповнених ДМ

T, К	Втрата маси Δm , % (на основі кривих ТГА)								
	5 мас.ч.	10 мас.ч.	15 мас.ч.	20 мас.ч.	30 мас.ч.	40 мас.ч.	50 мас.ч.	60 мас.ч.	80 мас.ч.
573	-	-	-	-	-	-	-	-	0,7
583	-	-	-	-	-	-	1,3	3,0	1,7
593	-	-	1,3	2,3	1,7	7,0	2,7	4,7	3,3
603	2,7	2,7	4,3	4,7	2,3	8,0	6,7	6,7	5,0
613	6,3	6,3	8,0	7,7	4,3	17,3	10,7	11,0	7,0
623	12,3	13,3	17,0	14,0	7,7	26,7	15,3	14,3	12,0
633	18,7	22,7	25,0	20,0	17,0	35,3	22,7	21,7	17,0
643	27,3	32,0	33,3	27,7	23,3	45,7	29,0	26,0	20,0
653	34,3	41,3	40,3	32,7	26,3	52,0	35,3	30,7	25,0
663	41,3	49,7	47,3	40,0	31,3	55,7	40,0	34,7	27,0
673	47,0	57,0	51,7	45,3	37,7	59,0	44,0	38,0	30,7

Таблиця 8 – Результати оброблення кривої ТГА КМ, наповнених ДМ

T, К	Вміст наповнювача у КМ								
	5 мас.ч.	10 мас.ч.	15 мас.ч.	20 мас.ч.	30 мас.ч.	40 мас.ч.	50 мас.ч.	60 мас.ч.	80 мас.ч.
	$\ln(\ln(100/100 - \Delta m))$								
573	-	-	-	-	-	-	-	-	-5,007
583	-	-	-	-	-	-	-4,311	-3,491	-4,086
593	-	-	-4,311	-3,746	-4,086	-2,623	-3,611	-3,041	-3,384
603	-3,611	-3,611	-3,117	-3,041	-3,746	-2,484	-2,674	-2,674	-2,970
613	-2,727	-2,727	-2,484	-2,529	-3,117	-1,659	-2,182	-2,150	-2,623
623	-2,028	-1,944	-1,680	-1,892	-2,529	-1,171	-1,793	-1,866	-2,057
633	-1,577	-1,359	-1,246	-1,500	-1,680	-0,830	-1,359	-1,410	-1,680
643	-1,142	-0,953	-0,903	-1,127	-1,325	-0,494	-1,072	-1,200	-1,500
653	-0,866	-0,629	-0,661	-0,928	-1,185	-0,309	-0,830	-1,004	-1,246
663	-0,629	-0,376	-0,444	-0,672	-0,978	-0,206	-0,672	-0,854	-1,156
673	-0,454	-0,170	-0,319	-0,504	-0,749	-0,115	-0,545	-0,738	-1,004

Таблиця 9 – Результати досліджень зразків КМ, наповнених МТ

T, К	Втрата маси Δm , % (на основі кривих ТГА)								
	5 мас.ч.	10 мас.ч.	15 мас.ч.	20 мас.ч.	30 мас.ч.	40 мас.ч.	50 мас.ч.	60 мас.ч.	80 мас.ч.
613	1,3	-	0,7	0,7	-	-	-	-	-
623	4,7	2,7	3,7	2,7	1,7	2,3	1,0	1,0	1,0
633	11,3	10,0	9,7	8,7	6,7	6,3	4,3	5,3	4,7
643	20,3	19,3	20,3	18,3	15,3	13,3	10,3	12,0	10,7
653	32,0	31,3	29,7	26,3	25,3	21,7	19,3	19,0	17,3
663	38,3	39,0	38,0	34,7	33,7	28,0	27,0	25,3	23,0
673	46,7	47,7	45,7	42,0	39,7	35,0	33,0	32,0	27,0
683	52,3	53,3	52,0	47,0	46,3	40,3	38,0	35,0	29,7
693	59,0	58,3	57,0	52,7	50,7	45,3	42,0	40,7	33,0
703	63,3	62,3	60,3	56,7	54,0	47,7	44,7	43,0	34,0
713	66,7	65,3	62,7	59,0	56,0	49,3	45,7	44,3	35,0

Таблиця 10 – Результати оброблення кривої ТГА КМ, наповнених МТ

T, К	Вміст наповнювача у КМ								
	5 мас.ч.	10 мас.ч.	15 мас.ч.	20 мас.ч.	30 мас.ч.	40 мас.ч.	50 мас.ч.	60 мас.ч.	80 мас.ч.
	$\ln(\ln(100/100 - \Delta m))$								
613	-4,31	-	-5,01	-5,01	-	-	-	-	-
623	-3,04	-3,61	-3,29	-3,61	-4,09	-3,75	-4,60	-4,60	-4,60
633	-2,12	-2,25	-2,29	-2,40	-2,67	-2,73	-3,12	-2,90	-3,04
643	-1,48	-1,54	-1,48	-1,60	-1,79	-1,94	-2,22	-2,06	-2,18
653	-0,95	-0,98	-1,04	-1,19	-1,23	-1,41	-1,54	-1,56	-1,66
663	-0,73	-0,70	-0,74	-0,85	-0,89	-1,11	-1,16	-1,23	-1,34
673	-0,46	-0,43	-0,49	-0,61	-0,68	-0,84	-0,92	-0,95	-1,16
683	-0,30	-0,27	-0,31	-0,45	-0,47	-0,66	-0,74	-0,84	-1,04
693	-0,11	-0,13	-0,17	-0,29	-0,35	-0,50	-0,61	-0,65	-0,92
703	0,00	-0,02	-0,08	-0,18	-0,25	-0,43	-0,52	-0,58	-0,88
713	0,09	0,06	-0,01	-0,11	-0,20	-0,39	-0,49	-0,53	-0,84

Додатково проведено дослідження впливу ДМ та МТ на енергію активації термічної деструкції епоксикомполітів. Аналіз кривих ТГА дозволив визначити температури розкладу (табл. 7–10) і відносну втрату маси при нагріванні до критичних температур $T = 673 \dots 713$ К, на основі яких розраховано енергію активації (табл. 11).

Отримані термогравіметричні показники дають можливість визначити швидкість термічного розкладу розроблених матеріалів при заданій температурі і, відповідно, провести якісну оцінку теплових ефектів.

Розрахунок енергії активації проведено згідно з методикою [8].

На рис. 4 і рис. 5 наведені графічні залежності швидкості деструкції від оберненої температури.

Вважали, що збільшення величини енергії активації свідчить про сповільнення перебігу процесів термічної деструкції. Таким чином з розрахунків виявлено, що для термічного розкладу КМ, наповнених частками ДМ у кількості $q = 10 \dots 15$ мас.ч. та частками МТ у кількості $q = 15 \dots 20$ мас.ч., необхідна найбільша енергія активації з усіх досліджуваних матеріалів, яка становить $159,1 \dots 163,1$ кДж/моль та $158,4 \dots 159,5$ кДж/моль відповідно. Вважали, що збільшення енергії, яка необхідна для початку реакції термічної деструкції, обумовлено стійкістю міжфазових хімічних зв'язків під впливом температури.

Додатково встановлено, що введення наповнювачів за вмісту $q = 30 \dots 80$ мас.ч. призводить до суттєвого зменшення енергії активації, яка становить $E = 113,1 \dots 130,8$ кДж/моль. Це зумовлено збільшенням теплопровідності композитів порівняно з епоксидною матрицею за рахунок наявності часток наповнювача.

Висновки

На основі проведених досліджень можна констатувати наступне.

1. Встановлено, що для отримання композитного матеріалу чи полімерного покриття з поліпшеними теплофізичними властивостями необхідно вводити у епоксидний зв'язувач наповнювачі (дисульфід молібдену та мікротальк) у кількості $q = 60 \dots 80$ мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20 та 10 мас.ч. твердника ПЕПА. Теплостійкість за Мартенсом таких композитних матеріалів становить $T = 376 \dots 379$ К та $T = 375 \dots 383$ К відповідно. Термічний коефіцієнт лінійного розширення у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 473$ К становить $\alpha = (6,9 \times 10^{-5} \dots 7,1) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ та $\alpha = (7,9 \times 10^{-5} \dots 8,3) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ відповідно.

2. Методом термогравіметричного та диференційно-термічного аналізу встановлено термостійкість розроблених композитів, яка характеризується кінцевою температурою втрати маси. Мінімальними значеннями втрати маси характеризуються композитні матеріали із вмістом часток дисульфиду молібдену та мікротальку у кількості $q = 60 \dots 80$ мас.ч., які становлять $\epsilon_m = 38,4 \dots 49,0$ % та $\epsilon_m = 35,2 \dots 46,7$ % відповідно. При цьому дані значення у 1,5...2,0 рази є меншими порівняно з композитами, що містять частки за мінімальної кількості ($q = 5$ мас.ч.).

3. Додатково на основі термогравіметричного аналізу результатів дослідження композитів встановлено температуру розкладання і відносну втрату маси при нагріванні зразків до $T = 673 \dots 713$ К, на основі чого розраховано енергію активації. Найбільшими показниками

енергії активації термічної деструкції характеризуються епоксикомпозити, наповнені дисульфідом молібдену в кількості $q=10\dots15$ мас.ч. ($E=159,1\dots163,1$ кДж/моль) та мікротальку в кількості $q=15\dots20$ мас.ч. ($E=158,4\dots159,5$ кДж/моль).

Згідно з зазначеним вище можна стверджувати, що процес деструкції супроводжується зменшенням рухливості сегментів молекул зв'язувача, виділення газоподібних продуктів розкладу: води, діоксиду вуглецю, а також руйнуванням фізичних і хімічних зв'язків при зростанні температури.

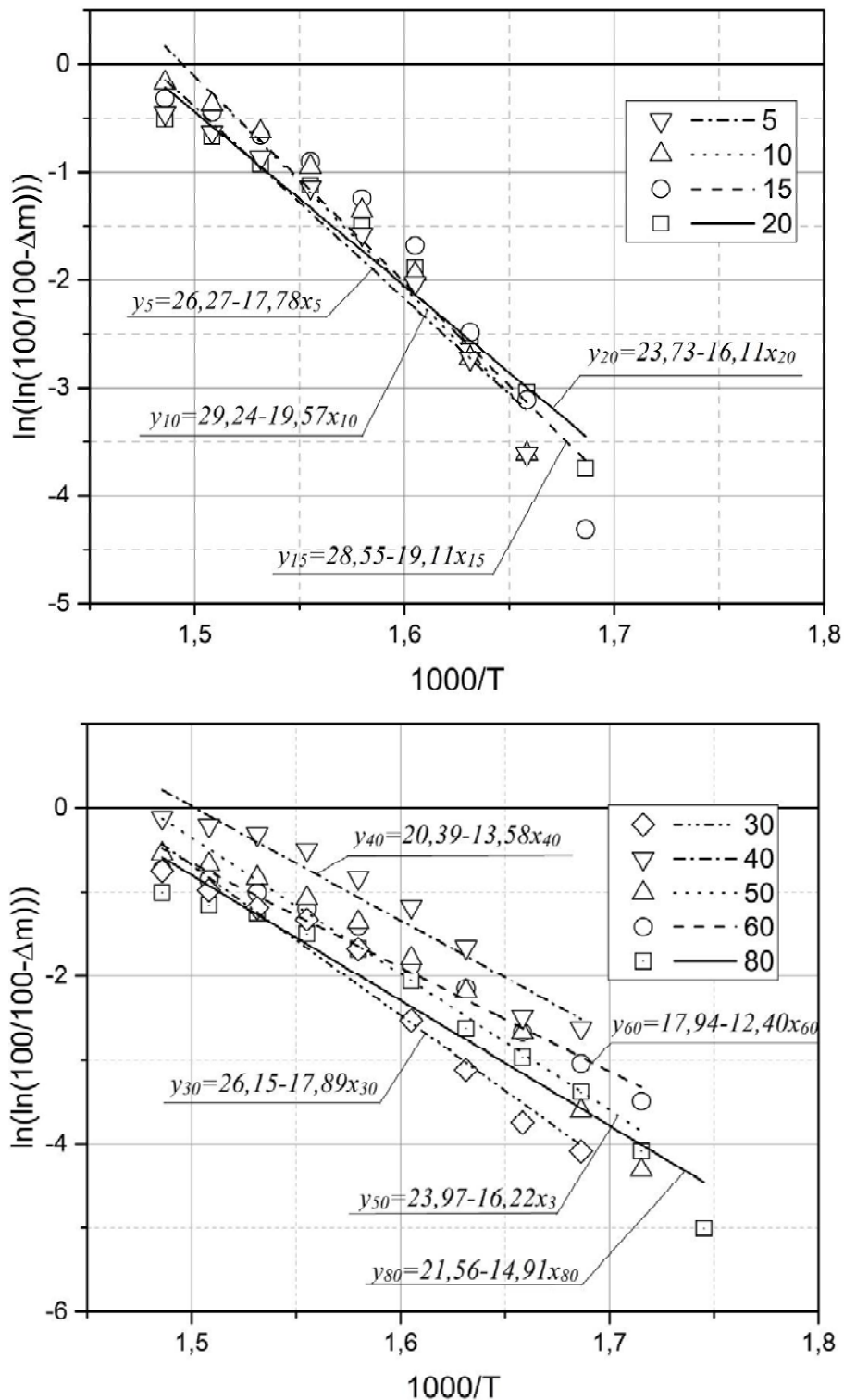


Рис. 4. Логарифмічна залежність Δm від зворотної температури $1000/T$ при термічній деструкції КМ, наповнених ДМ

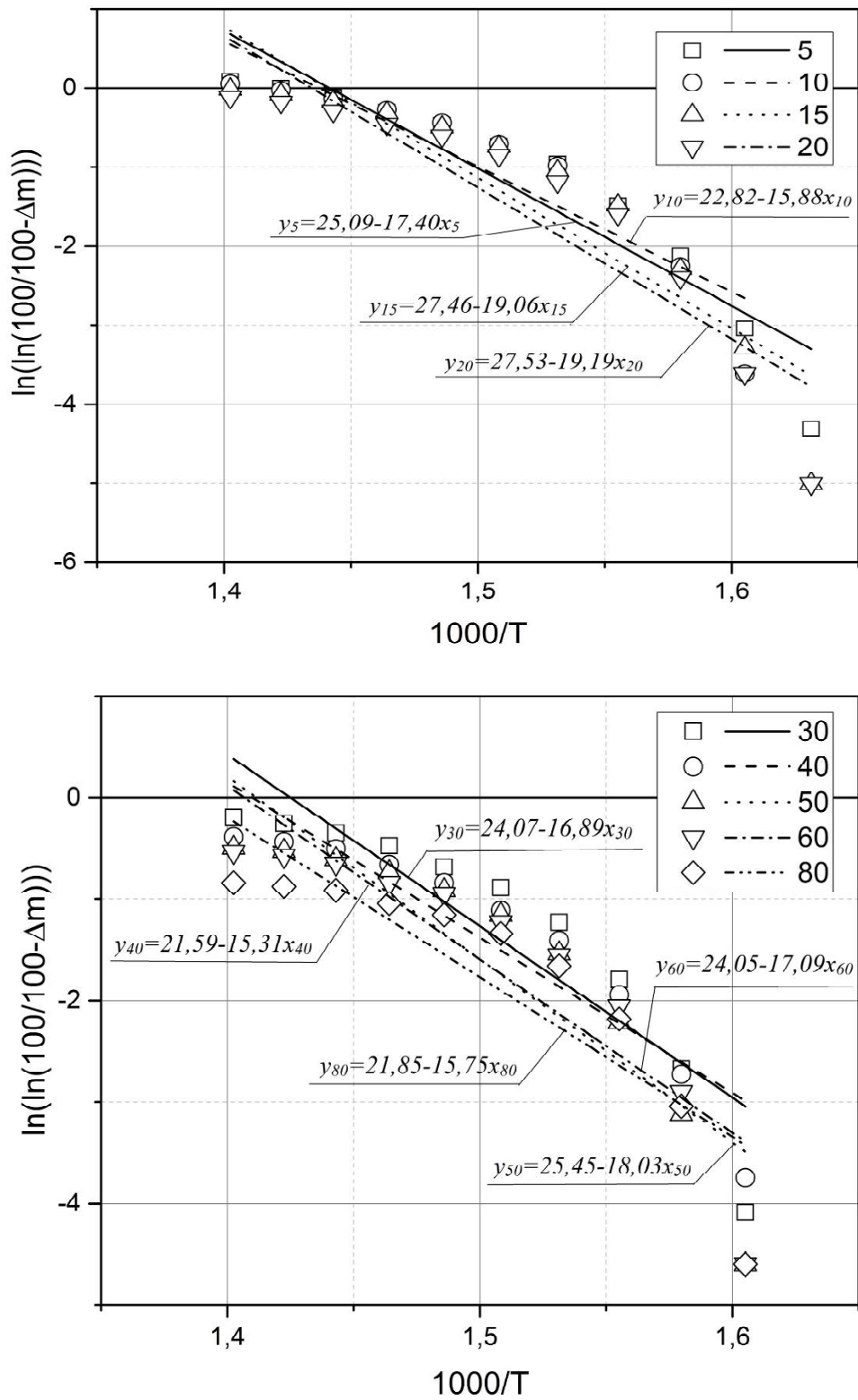


Рис. 5. Логарифмічна залежність Δt від зворотної температури $1000/T$ при термічній деструкції КМ, наповнених МТ

Таблиця 11 – Розраховане значення енергії активації при термічній деструкції КМ

Вміст наповнювача, q , мас.ч.	Енергія активації, E , кДж/моль
Дисульфід молібдену	
5	148,2
10	163,1
15	159,1
20	148,9
30	134,2
40	134,9
50	124,0
60	113,2
80	113,1
Мікротальк	
5	122,4
10	131,9
15	158,4
20	159,5
30	140,8
40	137,6
50	149,3
60	142,5
80	130,8

Список літератури

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология : учеб. пособие для вузов по специальности «Технология перераб. пласт. масс и эластомеров» / [Кербер М. Л., Виноградов В. М., Головкин Г. С. и др.]; под общ. ред. Берлина А. А. – СПб. : Профессия, 2008. – 557 с.
2. Хозин В. Г. Усиление эпоксидных полимеров / Хозин В. Г. – Казань : Дом печати, 2004. – 446 с.
3. Методы исследования современных полимерных материалов : Составитель: Замышляева О. Г. Учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород : Нижегородский госуниверситет, 2012. – 90 с.
4. Буря А. И. Новые полимерные композиты в узлах трения железнодорожного транспорта / Буря А. И., Дудин В. Ю., Чукаловский П. А. // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. Техн. науки. Серія : Транспорт. – 2004. – № 8. – С. 184–189.
5. Influence of the ultrasonic treatment on the mechanical and thermal properties of epoxy nanocomposites / [Buketov A.V., Saponov O.O., Brailo M.V., Aleksenko V.L.] // Materials Science. – Vol. 49, № 5. – 2014. – P. 696–702.
6. Buketov A. V. Investigation of the Physico-Mechanical and Thermophysical Properties of Epoxy Composites with a Two-Component Bidisperse Filler / Buketov A. V., Saponov O. O., Brailo M.V. // Strength of Materials. – Vol. 46, № 5. – 2014. – P. 717–718.
7. Белый В. А. Проблема создания композиционных материалов и управление их фрикционными свойствами / Белый В. А. // Трение и износ. – 1982. – Т. 3. – № 3. – С. 389–395.
8. Broido A. A. Simple sensitive graphical method of treating thermogravimetry analyse data / A. A. Broido // J. Polym. Sci.- Part A. – 1969. – Vol. 7, №2. – P. 1761–1773.
9. Букетов А. В. Властивості модифікованих ультразвуком епоксипластів / А. В. Букетов, П. Д. Стухляк, І. В. Чихіра. – Тернопіль : Крок, 2011. – 201 с.

Одержано 12.05.2016

Букетов А.В., Зинченко Д.А., Сметанкин С.А., Нигалатий В.Д. Исследование поведения антифрикционных эпоксикомпозитов при возрастании температуры

Исследовано влияние дисперсных наполнителей MoS_2 и $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ на теплофизические свойства эпоксикомпозитов. Установлено, что на разных температурных участках испытаний термический коэффициент линейного расширения материалов увеличивается с ростом температуры. Кроме того, проведено термогравиметрический (ТГА) и дифференциально-термический (ДТА) анализ разработанных материалов при повышенных температурах. Установлены максимальные значения эндотермических и экзотермических эффектов в композитах в зависимости от их наполнения. Дополнительно исследованы относительную потерю массы композитов при повышении температуры. Рассчитана энергия активации разработанных полимерных композитов.

Ключевые слова: эпоксидный композит, наполнитель, теплостойкость, термостойкость, энергия активации, деструкция, экзоэффект, потеря массы.

Buketov A., Zinchenko D., Smetankin S., Nigalaty V. The study of antifrictional epoxycomposites behaviour under temperature increasing

The influence of MoS_2 and $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ dispersed fillers on epoxycomposites thermal properties was investigated. It was established that thermal linear expansion coefficient of materials increases with temperature rising on different temperature areas of testing. The thermogravimetric (TGA) and differential thermal (DTA) analysis of developed materials under high temperatures were also held. The maximum values of endothermic and exothermic effects in composites based on their content were set. Composites relative weight loss under temperature rising was additionally studied. The activation energy of developed polymer composites was calculated.

Key words: epoxy composite, filler, heat resistance, thermal stability, activation energy, destruction, exothermic effects, weight loss.
