

УДК 667.64:678.026

Д.О. ЗІНЧЕНКО

Херсонська державна морська академія

## ВПЛИВ КАРБОНАТУ СРІБЛА НА АДГЕЗІЙНУ МІЦНІСТЬ ТА ЗАЛИШКОВІ НАПРУЖЕННЯ У ЕПОКСИКОМПОЗИТАХ

Досліджено вплив карбонату срібла на адгезійну міцність епоксидних композитів. Установлено залежність нормальних та тангенціальних напружень у матеріалах залежно від вмісту наповнювача. Показано динаміку залишкових напружень в цілому від кількості введеної у полімерний зв'язувач добавки. Встановлено оптимальний вміст наповнювача для формування покриття з максимальними значеннями адгезійної міцності при відриві і зсуві ( $q = 0,500$  мас.ч.):  $\sigma_a = 40,2$  МПа,  $\tau = 12,59$  МПа,  $\sigma_r = 2,15$  МПа.

Ключові слова: адгезійна міцність, епоксидний композит, матриця.

D.O. ZINCHENKO

Kherson State Marine Academy

## THE INFLUENCE OF SILVER CARBONATE CONCENTRATION ON ADHESIVE STRENGTH AND RESIDUAL STRESSES OF EPOXYCOMPOSITE

### Abstract

*Influence of silver carbonate in adhesive strength epoxy composites. The dependence of normal and tangential stresses in materials, depending on the content of the filler. Dynamics of residual stresses generally imposed on the amount of polymer binder additives. The optimum filler content to form a coating with maximum values of adhesive strength in the separation and displacement ( $q = 0,500$  mas.ch.):  $\sigma_a = 40,2$  MPa,  $\tau = 12,59$  MPa,  $\sigma_r = 2,15$  MPa.*

*Keywords: adhesion strength, epoxy composite, matrix.*

### Постановка проблеми

Враховуючи умови експлуатації (агресивні середовища, знакозмінні температури, динамічні навантаження та ін.) сучасного технологічного устаткування, виникає необхідність застосування захисних покриттів різного функціонального призначення. У цьому плані перспективним є застосування композитів на основі епоксидного зв'язувача. Поліпшені властивості епоксидних композитів дають можливість використовувати їх у вигляді покриттів. Відомо [1-6], що застосування таких матеріалів у різних сферах промисловості як країн СНД, так і Європи зумовлено широким спектром фізико-механічних та теплофізичних властивостей. Водночас, враховуючи те, що до композитних матеріалів (КМ) висувують підвищені вимоги, виникає потреба поліпшення їх експлуатаційних характеристик в цілому. Одним із шляхів підвищення експлуатаційних характеристик епоксидних композитів є модифікування матриці енергетичними полями, органічними та неорганічними хімічними компонентами (модифікаторами, пластифікаторами), що дозволить поліпшити як їх адгезійні, так і когезійні властивості [2, 3]. Слід зазначити, що полімерні матеріали, які містять мікродисперсні мінеральні чи полімерні наповнювачі, є типовими гетерогенними системами з високорозвиненою поверхнею розділу фаз. При цьому гетерогенність визначається як власне наявністю дисперсної фази у полімерній матриці, так і відмінностями у структурі полімеру в поверхневих шарах і у об'ємі.

Водночас відомо [1, 7], що одним із перспективних напрямків поліпшення адгезійної міцності КМ є використання наповнювачів. Перспективним у цьому плані є використання наповнювача карбонату срібла (КС), який містить активні групи (-C-O-, -C=O,  $(CO_3)^{2-}$ ), здатні взаємодіяти із епоксидним зв'язувачем.

### Аналіз останніх досліджень і публікацій

З кожним роком створюються нові КМ на основі різних матриць та наповнювачів. Використання таких матеріалів забезпечує підвищення надійності устаткування і зменшення вартості виробів, збільшення міжремонтного періоду та покращення властивостей матеріалів. Властивості зв'язувача і наповнювача суттєво впливають на перебіг фізико-хімічних процесів при формуванні КМ, що визначає його експлуатаційні характеристики [1]. Тому важливе значення має дослідження властивостей полімерного зв'язувача і вплив на нього введених добавок. Зважаючи на це, до важливих показників експлуатаційних характеристик КМ слід віднести адгезійну і когезійну міцність, які насамперед залежать від розміру і форми наповнювача, його вмісту у полімері. Виходячи з цього, одним із важливих напрямків дослідження є визначення оптимального вмісту наповнювача у системі «епоксидний олігомер – мікродисперсний наповнювач – твердник». Це, у свою чергу, дозволить використовувати КМ у якості антикорозійних покриттів з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

**Формування мети дослідження**

Дослідити вплив наповнювача карбонату срібла на адгезійні властивості і залишкові напруження епоксидної матриці для формування покриттів з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

**Матеріали та методика дослідження**

Виходячи з наведеного вище, як основний компонент для зв'язувача при формуванні КМ вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). Як наповнювач використано КС, який характеризується реакційною здатністю до взаємодії з макромолекулами епоксидного олігомеру [7]. Слід зазначити, що дисперсність карбонат срібла ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ) становить 0,5 мкм.

Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. Відомо, що ПЕПА є низькомолекулярною речовиною, яка складається з таких взаємозв'язаних компонентів:  $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-]_n$  [2-9]. Твердник вводили у композицію за вмісту 10 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Характеристики епоксидного діанового олігомеру, наповнювача і твердника наведено у табл. 1.

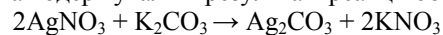
Таблиця 1

**Характеристики компонентів епоксидного зв'язувача**

Характеристики	Епоксидний олігомер ЕД-20	Наповнювач КА	Твердник ПЕПА
Молекулярна маса	340	276	215...258
Функціональність епоксидних груп, $f_{\text{EP}}$	2,0	–	–
Вміст епоксидних груп, %	20,0...22,5	–	–
Вміст гідроксильних груп, %	1,25	–	–
Вміст нітрогену, %	–	–	19,5...22,0
Вміст карбону, %	–	4,35	–
Вміст кисню, %	–	17,45	–
Вміст аргентуму, %	–	78,20	–
В'язкість, $\eta$ , Па·с	13...20	–	0,9
Густина, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	1,160	6,077	1,050

Карбонат срібла вводили у зв'язувач за вмісту від 0,025 до 1,00 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 (тут і далі за текстом мас. ч. наводять на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20).

Слід зауважити, що наповнювач одержували в результаті реакції обміну:



Таким чином, у результаті реакції утворився карбонат срібла ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ) у вигляді осаду та нітрат калію ( $\text{KNO}_3$ ), які присутні у зв'язувачі.

Епоксидний КМ формували за такою технологією: попереднє дозування епоксидної діанової смоли ЕД-20, підігрівання смоли до температури  $T = 353 \pm 2 \text{ K}$  і її витримка при даній температурі впродовж часу  $\tau = 20 \pm 0,1 \text{ хв}$ ; дозування наповнювача та подальше введення його у епоксидний олігомер; гідродинамічне суміщення олігомеру ЕД-20 і наповнювача впродовж часу  $\tau = 1 \pm 0,1 \text{ хв}$ ; ультразвукове оброблення (УЗО) композиції впродовж часу  $\tau = 1,5 \pm 0,1 \text{ хв}$ ; охолодження композиції до кімнатної температури впродовж часу  $\tau = 60 \pm 5 \text{ хв}$ ; введення твердника ПЕПА і перемішування композиції впродовж часу  $\tau = 5 \pm 0,1 \text{ хв}$ . Надалі затверджували КМ за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримування впродовж часу  $\tau = 12,0 \pm 0,1 \text{ год}$  при температурі  $T = 293 \pm 2 \text{ K}$ , нагрівання зі швидкістю  $v = 3 \text{ K/хв}$  до температури  $T = 393 \pm 2 \text{ K}$ , витримування КМ упродовж часу  $\tau = 2,0 \pm 0,05 \text{ год}$ , повільне охолодження до температури  $T = 293 \pm 2 \text{ K}$ . З метою стабілізації структурних процесів у КМ зразки витримували впродовж часу  $\tau = 24 \text{ год}$  на повітрі за температури  $T = 293 \pm 2 \text{ K}$  з наступним проведенням експериментальних випробувань.

Адгезійну міцність матриці до металевої основи досліджували, вимірюючи руйнівне напруження («метод грибків») при рівномірному відриві пари склеєних зразків згідно ГОСТ 14760-69. Дослідження адгезійної міцності при зсуві проводили згідно ГОСТ 14759-69, аналогічно вимірюючи силу відривання клейових з'єднань сталених зразків на автоматизованій розривній машині УМ-5 при швидкості навантаження  $v = 10 \text{ м/с}$ . Діаметр робочої частини сталених зразків при відриві становив –  $d = 25 \text{ мм}$ . Слід зазначити, що площа склеювання зразків, які досліджували при відриві та зсуві, була однаковою.

Залишкові напруження у матриці визначали консольним методом [8]. Покриття товщиною  $\delta = 0,3 \dots 0,8 \text{ мм}$  формували на сталій основі. Параметри основи: загальна довжина –  $l = 100 \text{ мм}$ ; робоча довжина –  $l_0 = 80 \text{ мм}$ ; товщина –  $\delta = 0,3 \text{ мм}$ .

**Викладення основного матеріалу дослідження**

Для визначення оптимального вмісту наповнювача КС у епоксидній матриці на початковому етапі проводили дослідження адгезійної міцності при відриві ( $\sigma_a$ ), зсуві ( $\tau$ ) і залишкових напружень ( $\sigma_3$ ). Експериментально встановлено (табл. 2), що адгезійна міцність матриці при наведених вище режимах зшивання становить  $\sigma_a = 24,4$  МПа.

Введення у епоксидний олігомер наповнювача КС за вмісту  $q = 0,025 \dots 0,050$  мас.ч. приводить до монотонного збільшення показників адгезійної міцності при відриві до  $\sigma_a = 29,40 \dots 39,05$  МПа. Уведення КС за вмісту  $q = 0,100$  мас.ч. приводить до появи максимуму на кривій залежності міцності адгезійних з'єднань від вмісту наповнювача. При цьому значення адгезійної міцності при відриві КМ становить  $\sigma_a = 46,05$  МПа. Вважали, що підвищення адгезійних характеристик зумовлено збільшенням швидкості перебігу фізико-хімічних процесів полімеризації при структуроутворенні матриці за рахунок підвищеної рухливості бокових груп епоксидного олігомеру. При цьому активуються до взаємодії сегменти макромолекул, що на початковому етапі під час фізичного зшивання забезпечує впорядкованість структури. В результаті поліпшуються адгезійні властивості при відриві наповненої матриці.

Надалі введення наповнювача за вмісту  $q = 0,250 \dots 1,000$  мас.ч. призводить до зниження адгезійних властивостей при відриві. Встановлено (табл. 2), що за такого наповнення матеріал характеризується значенням адгезійної міцності в межах  $\sigma_a = 37,48 \dots 40,68$  МПа. Слід зазначити, що наповнення КМ добавкою КС понад  $q = 0,100$  мас.ч. зумовлює зниження показників адгезійної міцності, проте значення адгезії знижується несуттєво (у межах  $\Delta\sigma_a = 8,57$  МПа). Враховуючи економічну ефективність, доцільно використовувати КМ, наповнений карбонатом срібла за мінімального вмісту  $q = 0,100$  мас.ч. Водночас слід зазначити, що при необхідності отримання матеріалів різного функціонального призначення доцільним є використання КМ із вмістом добавки в межах  $q = 0,100 \dots 1,000$  мас.ч. позаяк значення адгезійної міцності знижується несуттєво. При цьому вважали, що зниження адгезійної міцності за даного вмісту КС викликано перенасиченням реакційно здатних груп наповнювача, що, у свою чергу, призводить до неповного зшивання макромолекул компонентів системи.

Додатково проводили дослідження адгезійної міцності при зсуві. Встановлено, що введення КС за вмісту  $q = 0,025 \dots 0,500$  мас.ч. приводить до монотонного збільшення показників адгезійної міцності при зсуві з  $\tau = 9,0$  МПа (для вихідної епоксидної матриці) до  $\tau = 9,10 \dots 12,59$  МПа. Виникнення максимуму на кривій залежності адгезійної міцності при зсуві ( $\tau = 12,59$  МПа) від вмісту наповнювача, який спостерігали при кількості останнього  $q = 0,500$  мас.ч., пов'язано зі збільшенням швидкості перебігу фізико-хімічних процесів полімеризації за рахунок активації функціональних груп інгредієнтів зв'язувача. Це приводить до підвищення ступеня зшивання КМ. Надалі введення наповнювача призводить до зниження показників адгезійної міцності.

У результаті експериментальних досліджень встановлено дещо відмінні значення адгезійної міцності при зсуві, які не узгоджуються із результатами дослідження адгезійної міцності при відриві. Це свідчить про різну величину і механізм впливу нормальних та тангенціальних напружень на міцність епоксидного композиту. Слід зауважити, що адгезійна міцність при відриві, аналогічно як і адгезійна міцність при зсуві залежить від зв'язків між полімерним покриттям і основою. Переважно характер взаємозв'язку  $\sigma_a$  і  $\tau$  прямопропорційний, тобто при збільшенні адгезійної міцності при відриві узгоджується зі збільшенням адгезійної міцності при зсуві і навпаки. У нашому випадку (табл. 2) максимальне значення  $\sigma_a$  спостерігали за вмісту КС  $q = 0,100$  мас.ч. Надалі при збільшенні вмісту наповнювача спостерігали монотонне зростання  $\tau$  (табл. 2) і максимальне значення адгезійної міцності при зсуві встановлено за вмісту  $q = 1,000$  мас.ч. Це свідчить, перш за все, про різну величину напружень, які виникають при відриві та зсуві. Зокрема, при відриві максимальними є нормальні напруження, при цьому відбувається руйнування значної кількості зв'язків. Водночас при зсуві попередньо відбувається видовження кутів між атомами макромолекулами епоксидного зв'язувача, що сприяє виникненню поперечних сил під час руху одного тіла по поверхні іншого, внаслідок чого проявляються дотичні напруження. При цьому водночас виникають і нормальні напруження.

Отже, відмінні значення адгезійної міцності при відриві та зсуві пов'язані із дією різних сил. До того ж, значний вміст  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  ( $q = 0,100$  мас.ч.) приводить до ущільнення густини просторової сітки і, як наслідок, значення адгезійної міцності при зсуві зростають.

Не менш важливим під час експлуатації захисного покриття є показники залишкових напружень, на які безпосередньо впливає природа самого наповнювача.

Встановлено, що значення залишкових напружень матриці, обробленої ультразвуком, складає  $\sigma_3 = 1,4$  МПа (табл. 2). При введенні КС за вмісту  $q = 0,025 \dots 0,100$  мас.ч. залишкові напруження монотонно збільшуються і становлять  $\sigma_3 = 1,43 \dots 1,81$  МПа. Отримані результати узгоджуються із результатами досліджень адгезійної міцності при відриві ( $\sigma_a$ ) і зсуві ( $\tau$ ), оскільки за такого наповнення значення адгезійної міцності збільшуються. Слід зауважити, що при подальшому збільшенні вмісту наповнювача до  $q = 0,200 \dots 0,250$  мас.ч. залишкові напруження зростають ( $\sigma_3 = 2,50 \dots 2,71$  МПа). Максимум на кривій залежності залишкових напружень ( $\sigma_3 = 2,71$  МПа) від вмісту карбонату срібла

встановлено при  $q = 0,250$  мас.ч. Слід зазначити, що при цьому адгезійна міцність зменшується. Вважали, що погіршення властивостей матеріалів за такого наповнення зумовлено підвищеним вмістом золь-фракції у КМ. Надалі введення наповнювача за вмісту  $q = 0,500...1,000$  мас.ч. сприяє зниженню залишкових напружень до  $\sigma_3 = 2,15$  МПа.

Таблиця 2

Вплив  $Ag_2CO_3$  на адгезійну міцність та залишкові напруження у КМ

Вміст наповнювача, $q$ , мас.ч.	Адгезійна міцність при відриві, $\sigma_a$ , МПа	Адгезійна міцність при зсуві, $\tau$ , МПа	Залишкові напруження, $\sigma_3$ , МПа
0,025	29,40	9,10	1,43
0,050	39,05	9,10	1,51
0,100	46,05	9,23	1,81
0,250	40,68	9,50	2,71
0,500	37,58	12,59	2,15
1,000	37,48	12,20	2,15

У результаті експериментальних досліджень визначено оптимальний вміст  $Ag_2CO_3$  ( $q = 0,100$  мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД - 20.) у епоксидній матриці з поліпшеною адгезійною міцністю при відриві –  $\sigma_a = 46,05$  МПа, при цьому залишкові напруження становлять –  $\sigma_3 = 1,81$  МПа. Незначні залишкові напруження при максимальному значенні адгезійної міцності при відриві свідчать про довговічність захисного покриття і відсутність відшаровування в процесі експлуатації. Водночас визначено оптимальний вміст  $Ag_2CO_3$  ( $q = 0,500$  мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД - 20.) у епоксидній матриці з поліпшеною адгезійною міцністю при зсуві –  $\tau = 12,59$  МПа, а залишкові напруження при цьому становлять  $\sigma_3 = 2,15$  МПа.

#### Висновки

На основі проведених досліджень встановлено оптимальний вміст  $Ag_2CO_3$  у епоксидній матриці з поліпшеними адгезійними властивостями. Максимальні показники адгезійної міцності КМ при відриві ( $\sigma_a = 46,05$  МПа) спостерігали за вмісту наповнювача  $q = 0,100$  мас.ч. Водночас максимальні показники адгезійної міцності при зсуві ( $\tau = 12,59$  МПа) спостерігали у КМ за вмісту  $Ag_2CO_3$   $q = 0,500$  мас.ч. Для формування покриття різного функціонального призначення, а саме з максимальними значеннями  $\sigma_a$  і  $\tau$  доцільно використовувати КМ із вмістом  $Ag_2CO_3$  –  $q = 0,500$  мас.ч. При цьому значення залишкових напружень становить  $\sigma_3 = 2,15$  МПа.

#### Список використаної літератури

1. Нарусберг В.Л. Устойчивость и оптимизация оболочек из композитов / В.Л. Нарусберг, Г.А. Тетере. – Рига: Зинатне, 1988. – 299 с.
2. Букетов А.В. Исследование влияния 1,4-бис(N,N диметилдифенилкарбамато)бензена на механические свойства эпоксидной матрицы / А.В. Букетов, А.А. Сапронов, В.Н. Яцюк, Б.Д. Гришук, В.С Барановский // Пластические массы. – 2014. – № 3-4. – С. 26–34.
3. Букетов А.В. Дослідження впливу модифікатора 4,4'-метиленбіс (4,1-фенілен)біс (N,N-діетилдифенілкарбамату) на структуру і властивості епоксидної матриці / А.В. Букетов, О.О. Сапронов, В.М. Яцюк, В.О. Скирденко // Пластические массы. – 2014. – № 7-8. – С. 9–16.
4. Яновский Ю.Г., Никитина Е.А., Никитин С.М., Карнет Ю.Н. Оценка эффекта усиления при наполнении эпоксидных связующих наноразмерными частицами различной природы (компьютерные прогнозы) // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2014. – Т.20. – №1. – С.34-57.
5. Яновский Ю.Г., Никитина Е.А., Никитин С.М., Карнет Ю.Н. Композиты на основе полимерных матриц и углеродно-силикатных нанонаполнителей. Квантово-механическое исследование механических свойств, прогнозирование эффекта усиления // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2009. – Т.15. – №4. – С.66-89.
6. Букетов А.В. Вплив ультразвукової обробки на фізико-механічні і теплофізичні властивості епоксидних нанокompозитів / А.В. Букетов, О.О. Сапронов, М.В. Браїло, В.Л. Алексенко // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2013. – № 5. – С. 126-132.
7. Курта С. А. Наповнювачі – синтез, властивості та використання: Навч. посіб. – Івано-Франківськ: Вид-во Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2012. – 296 с.
8. Корякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. – М.: Химия, 1988. – 272 с.