

УДК 678.5.046:539

О.Ю. Полоз, Ю.Р. Ебіч

ПАРАМЕТРИ ДИСПЕРСНОЇ СТРУКТУРИ ВИСОКОНАПОВНЕНИХ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Виконано аналіз дисперсної структури епоксидних композицій на основі смоли ЕД-20, наповнених карбідами кремнію різного ступеня дисперсності, що мають підвищену твердість за шкалою Мооса для забезпечення зносостійкості композиційних матеріалів. Аналіз здійснено з використанням таких параметрів дисперсної структури композицій, як фактор щільності пакування наповнювачів, середньостатистична відстань між частинками наповнювачів, «вільний та питомий вільний об'єм наповнювачів». Показано зміну цих параметрів при різних співвідношеннях між об'ємним вмістом дисперсних наповнювачів в системі та фактором щільності їх пакування, можливість збільшення упорядкованості наповнювача при застосуванні суміші фракцій карбіду кремнію. Встановлено вплив «вільного об'єму наповнювачів» на зміну дисперсності систем і рекомендовано при виготовленні високонаповнених епоксидних композицій спочатку вводити дрібнодисперсний наповнювач, для якого зміна цього параметра практично не впливає на середньостатистичну відстань між частинками наповнювача, а потім крупнодисперсні наповнювачі, для яких ця залежність значна.

Ключові слова: епоксидні композиції, карбіди кремнію, суміш фракцій наповнювача, параметри дисперсної структури композицій.

© О.Ю. Полоз, Ю.Р. Ебіч, 2015

Вступ

Високонаповнені епоксидні композити застосовуються при виробництві та ремонті деталей і виробів, що експлуатуються в умовах абразивного зношування: гідроциклони, ґрунтові насоси та ін. [1–3]. До складу таких композитів вводять до 900 мас.ч. наповнювачів з високою твердістю за шкалою Мооса [4]: карбіди та нітриди кремнію, бору, електорокорунд, алюмосилікати та ін. Ці композити є гетерофазними, властивості яких залежать не тільки від властивостей вихідних компонентів, а також від параметрів дисперсної структури [5,6].

Як параметри дисперсної структури наповнених композитів використовуються: розмір та форма частинок, їх розподіл за розмірами, питома поверхня, характер пакування частинок та ін. [7]. Одним із важливих параметрів наповнювачів є величина пакінг-фактора φ_m , що визначає межу наповнення систем і дозволяє врахувати основні перераховані параметри наповнювачів [8]. Як узагальнені параметри структури дисперсних полімерних систем запропоновані [8–9]: середньостатистична відстань між частинками наповнювача R [8]:

$$\frac{R}{L} = 1 - \sqrt[3]{\frac{\varphi_n}{\varphi_m}}; \quad (1)$$

«вільний об'єм наповнювача» φ_f [9]

$$\varphi_f = \varphi_m - \varphi_n; \quad (2)$$

«питомий вільний об'єм наповнювача» φ'_f [9]

$$\varphi'_f = (\varphi_m - \varphi_n) / \varphi_n, \quad (3)$$

де φ_n – об'ємний вміст дисперсного наповнювача в системі; L – розмір частинок; φ_m – максимальна об'ємна частинка дисперсних частинок (величина фактора щільності пакування – пакінг-фактора). φ_f характеризує об'єм, що заповнюється полімером і внаслідок якого дисперсні частинки «розсуваються» на визначену відстань, тобто цей параметр характеризує дисперсну систему в цілому. Параметр φ'_f характеризує одиничний об'єм матеріалу навколо дисперсної частинки наповнювача і його можливо віднести до структурного елемента дисперсного композиційного матеріалу [9]. Зазвичай ці параметри не враховують фізико-хімічну взаємодію на межі розподілу фаз полімер–наповнювач, властивості міжфазного та граничного шарів, однак вони дозволяють досить коректно визначати вплив наповнювачів на властивості полімерної матриці [9–13].

Значення цих важливих параметрів для високонаповнених зносостійких епоксидних

композицій відсутні в літературі, їх оцінювання та вплив на властивості композицій стали ціллю даної роботи.

Експериментальна частина

Олігомерною матрицею епоксидних композицій була епоксидна діанова смола ЕД-20 згідно з ГОСТ 10587-84 (ММ=390, вміст епоксидних груп 21,2 мас.%) В епоксидну матрицю вводили дисперсні наповнювачі (до 600 мас.ч. на 100 мас.ч. смоли): карбіди кремнію (ТУ У 24.1-00222226-059:2006) з різними розмірами частинок (від 5 до 2200 мкм), алюмосилікат. Композиції одержували механічним змішуванням епоксидної смоли, активного розбавника – дигліциділового етеру діетиленгліколю (10 мас.ч. на 100 мас.ч. смоли), наповнювачів в необхідному співвідношенні та твердника – поліетиленполіаміну (10 мас.ч. на 100 мас.ч. смоли).

Визначення величини фактора щільності пакування φ_m наповнювачів здійснювали методом вібраційного ущільнення, описаним в [8], з частотою вібрації 50 Гц. Фактор щільності пакування наповнювачів визначали за формулою [7,10]:

$$\varphi_m = \frac{m}{V \cdot \rho}, \quad (4)$$

де m – маса дисперсного наповнювача ($m=20$ г); V – ефективний об'єм, що займав наповнювач після пакування в мірному циліндрі (см^3); ρ – істинна щільність наповнювача ($\text{г}/\text{см}^3$).

Узагальнені параметри структури дисперсних систем R , φ_f , φ'_f оцінювали за вищенаведеними формулами. Величину питомої поверхні наповнювачів $S_{\text{пит}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$) розраховували за співвідношенням [8]:

$$S_{\text{пит}} = \frac{6}{L \cdot \rho}, \quad (5)$$

де L – середній розмір частинок наповнювача, мкм.

Оптикомікроскопічні дослідження здійснювали за допомогою оптичного мікроскопу МБІ-6.

Результати та їх обговорення

В табл. 1 наведено значення фактора щільності пакування φ_m досліджених наповнювачів зносостійких композицій. Як видно з наведених даних величини φ_m значно близькі для наповнювачів з досить різними розмірами частинок, що свідчить про високу здатність цих наповнювачів до формування упорядкованої структури. φ_m для карбіду кремнію полідисперсного складу збільшується за рахунок того, що середні частинки займають простір між крупними, а дрібні – між ними. При цьому дрібні частинки утворюють «оболонку» навколо частинок крупнодисперсного наповнювача за ра-

Таблиця 1

Параметри наповнювачів

Наповнювач	Розмір частинок L, мкм	Щільність ρ , г/см ³	Ефективний об'єм після пакування V, см ³	Фактор щільності пакування ϕ_m	Питома поверхня $S_{\text{пит}}$, м ² /г
Карбід кремнію	5–7	2,8	13,5	0,53	0,357
	125–200		14,0	0,51	0,013
	400–500		14,3	0,50	0,005
	1600–1800		14,6	0,49	0,001
	2000–2200		14,6	0,49	0,001
	полідисперсного складу		13,0	0,55	–
Алюмосилікат	40	2,5	15,4	0,52	0,060

Таблиця 2

Середньостатистична відстань між частинками наповнювачів (R, мкм) в епоксидних композиціях з різним об'ємним вмістом наповнювачів ϕ_n

Вміст наповнювачів в композиціях		Карбіди кремнію з середніми розмірами частинок L (мкм) та значеннями фактора щільності пакування ϕ_m					Алюмосилікат
мас.ч.	об'ємна частка ϕ_n	L=6, $\phi_m=0,53$	L=160, $\phi_m=0,51$	L=450, $\phi_m=0,50$	L=1700, $\phi_m=0,49$	L=2100, $\phi_m=0,49$	L=40, $\phi_m=0,52$
20	0,07	2,95	77,4	216,5	810,9	1001,7	19,5
40	0,12	2,35	61,3	170,6	635,8	785,4	15,5
60	0,17	1,89	49,1	135,9	504,9	623,7	12,4
80	0,22	1,52	39,0	107,6	397,8	491,4	10,0
100	0,26	1,27	32,2	88,2	323,0	399,0	8,2
150	0,34	0,83	20,2	54,5	195,5	241,5	5,3
200	0,41	0,49	11,2	28,8	98,6	121,8	3,0
250	0,47	0,23	4,3	9,0	23,8	29,4	1,3
300	0,51	0,08	0	–	–	–	0,2

хунок поверхневих сил.

Дані табл. 2, розраховані за формулою (1), показують зміну відстані R між частинками з середнім розміром L дисперсних наповнювачів в залежності від відносного вмісту дисперсного наповнювача в композиціях. Розрахункові величини R узгоджуються з даними оптичної мікроскопії, наданими при вмісті наповнювачів 20 мас.ч. на 100 мас.ч. смоли (рис. 1,а–1,в). При використанні 20 мас.ч. карбіду кремнію полідисперсного складу (рис. 1,г) спостерігається упорядкування дисперсної структури наповнювача.

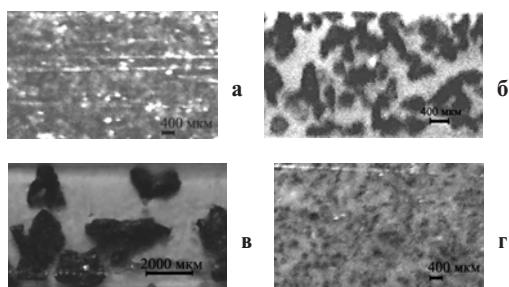


Рис. 1. Оптико-мікроскопічні знімки стверднених зносостійких композитів з карбідами кремнію розмірами частинок (мкм): а – 125–200; б – 400–500; в – 2000–2200; г – полідисперсного складу

З даних табл. 2 витікає, що за зміною R вміст практично кожного із досліджених наповнювачів не повинен перевищувати 250 мас.ч. на 100 мас.ч. смоли ($R \rightarrow 0$), і найбільший вплив на реологічні характеристики дисперсних систем слід очікувати при застосуванні карбідів кремнію з підвищеним розміром частинок L. Дійсно, згідно даним [8] експериментальні визначення ефективної в'язкості епоксидних композицій від об'ємного вмісту наповнювачів ϕ_n добре узгоджується з розрахунковими за рівнянням Кристенсена [14]:

$$\eta_{\text{від.}} = \frac{3\pi}{16 \left[1 - \left(\frac{\phi_n}{\phi_m} \right)^{1/3} \right]}, \quad (6)$$

наданими на рис. 2. Згідно з даними рис. 2 при об'ємному вмісті усіх досліджених наповнювачів до 0,41 (200 мас.ч. наповнювачів) розрахункові значення $\eta_{\text{від.}}$ близькі, практично укладаються на одну криву, а більш суттєві зміни спостерігаються при більшому вмісті наповнювачів.

Течія високонаповнених епоксидних ком-

позицій здійснюється за рахунок перерозподілу вільної і зв'язаної олігомерної фази. При високому об'ємному вмісті наповнювача можуть відбуватися два процеси [8,15]: зменшення частки вільного об'єму за рахунок знаходження частини олігомеру у середині агрегатів частинок, а також збільшення частки вільної олігомерної фази за рахунок існування «незмочених» агрегатів з відсутністю олігомеру у середині них. Зростання зв'язаної олігомерної фази за рахунок утворення адсорбованого шару на поверхні частинок більш характерне для дрібнодисперсного карбїду кремнію з розмірами частинок 5–7 мкм, який має найбільше значення питомої поверхні (табл. 1); крупнодисперсні карбїди кремнію мають питому поверхню меншу на 1–2 порядки.

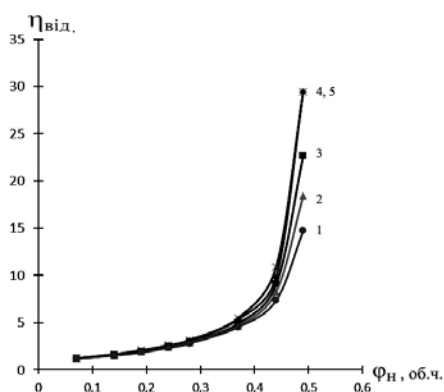


Рис. 2. Залежність відносної в'язкості ($\eta_{\text{від.}}$) епоксидних композицій від об'ємного вмісту (ϕ_n) та типу наповнювачів (з розмірами частинок, мкм): 1 – карбїд кремнію (5–7); 2 – алюмосилкат (40); 3 – карбїд кремнію (125–200); 4 – карбїд кремнію (400–500); 5 – карбїд кремнію (1600–1800 та 2000–2200)

Порівняння наповнених карбїдами кремнію епоксидних композицій при однаковому об'ємному вмісті наповнювача ϕ_n вказує на суттєву зміну дисперсності систем: середньостатистична відстань між частинками змінюється більше, ніж на два порядки.

При $\phi_n < \phi_m$ дисперсні частинки між собою знаходяться на середньостатистичній відстані, що досягається за рахунок «вільного об'єму наповнювача» ϕ_f . Із рис. 3 видно, що зі збільшенням «вільного об'єму наповнювачів» ϕ_f зростає вплив розміру частинок на середньостатистичну відстань між ними. Причому, ця залежність більшою мірою характерна для крупнодисперсних карбїдів кремнію (рис. 3, криві 4,5,6). Тому в епоксидні композиції, що містять комбінації карбїдів кремнію різного ступеня дисперсності, доцільно спочатку вводити дрібнодисперсний наповнювач, для якого зміна ϕ_f практично не

впливає на значення R , а в кінці крупнодисперсні наповнювачі, для яких залежність R від ϕ_f значна.

Аналогічні залежності спостерігаються і при застосуванні параметра ϕ'_f (рис.4), що характеризує одиничний об'єм матеріалу біля дисперсної частинки наповнювача.

При $\phi_n = \phi_m$ частинки наповнювача контактують між собою, і вміст олігомера ϕ_c для формування композиту становить [9]: $\phi_c = 1 - \phi_m$. Це відбувається, наприклад, згідно з розрахунками для вмісту 300 мас.ч. в композиції карбїду кремнію з розмірами частинок 125–200 мкм ($\phi_n = \phi_m = 0,51$; $R=0$ – табл. 2).

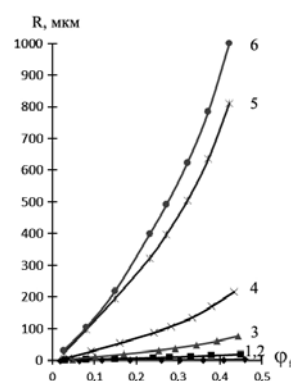


Рис. 3. Залежність середньостатистичної відстані між частинками наповнювачів (R) від вмісту «вільного об'єму наповнювачів» (ϕ_f) з розмірами частинок (мкм): 1 – карбїд кремнію (5–7); 2 – алюмосилкат (40); 3 – карбїд кремнію (125–200); 4 – карбїд кремнію (400–500); 5 – карбїд кремнію (1600–1800); 6 – карбїд кремнію (2000–2200)

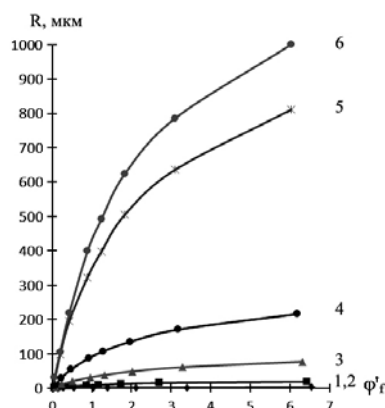


Рис. 4. Залежність середньостатистичної відстані між частинками наповнювачів (R) в композиційному матеріалі від «питомого вільного об'єму наповнювачів» (ϕ'_f) з розмірами частинок (мкм): 1 – карбїд кремнію (5–7); 2 – алюмосилкат (40); 3 – карбїд кремнію (125–200); 4 – карбїд кремнію (400–500); 5 – карбїд кремнію (1600–1800); 6 – карбїд кремнію (2000–2200)

При $\varphi_n > \varphi_m$ композиція характеризується недостатньою кількістю олігомерного зв'язуючого для формування двофазної структури композиційного матеріалу.

Зміна дисперсної структури розглянутих систем суттєво впливає на експлуатаційні характеристики композитів [3]: збільшення упорядкованості дисперсної системи при застосуванні комбінації карбідів кремнію з різними розмірами частинок приводить до збільшення температурного інтервалу їх експлуатації (температура склування T_c збільшується до 130°C), збереженню фізико-механічних властивостей та зносостійкості при інтенсивному газоабразивному зношуванні при різних кутах атаки абразиву.

Висновки

Встановлено значення фактора щільності пакування φ_m для наповнювачів зносостійких епоксидних композицій — карбідів кремнію різного ступеню дисперсності і показано можливість збільшення їх упорядкованості при застосуванні суміші фракцій з частинками різного розміру.

З'ясовано, що найбільший вплив на реологічні характеристики високонаповнених епоксидних композицій мають карбіди кремнію з підвищеним розміром частинок (більше 400 мкм).

Показано вплив «вільного об'єму наповнювачів» φ_f на зміну дисперсності систем і рекомендовано при виготовленні високонаповнених епоксидних композицій спочатку вводити дрібнодисперсний наповнювач, для якого зміна φ_f практично не впливає на середньостатистичну відстань між частинками наповнювача R , а потім крупнодисперсні наповнювачі, для яких залежність R від φ_f значна.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Дербышев А.С.* Перспективы применения специальных композитов в химическом машиностроении // Композитный мир. — 2010. — № 4. — С.24-25.
2. *Ягер М.* Абразивный износ — неразрешимая проблема? // Композитный мир. — 2010. — № 2. — С.6-15.
3. *Особенности экзотермической реакции отверждения износостойких эпоксидных композиций полиаминами* / Полоз А.Ю., Липицкий С.Г., Кущенко С.Н., Эбич Ю.Р., Иванова Е.А. // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2013. — № 6. — С.61-65.
4. *Добровольский А.Г., Кошеленко П.И.* Абразивная износостойкость материалов. — К.: Техника, 1989. — 128 с.
5. *Луцейкин Г.А.* Моделирование упругих и механических прочностных свойств наполненных полимеров и композитов // *Пластические массы.* — 2003. — № 1. — С.36-39.
6. *Електричні і адгезійні властивості електропровідних полімерних композицій* / Є.П. Мамуня, С.Л. Василенко, Є.В. Лебедев, М.І. Шут // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2002. — № 3. — С.210-213.

гии. — 2002. — № 3. — С.210-213.

7. *Наполнители* для полимерных композиционных материалов: Пер. с англ. / Под ред. Г.С. Каца, Д.В. Милевски. — М.: Химия, 1981. — 587 с.

8. *Реологічні властивості металонаповненого епоксидного олігомеру* / Давиденко В.В., Мамуня Є.П., Лебедев Є.В., Василенко С.Л., Шут М.І. // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2003. — № 3. — С.78-83.

9. *Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н., Трофимичева Л.З.* Обобщенные параметры дисперсной структуры наполненных полимеров // *Пластические массы.* — 1989. — № 1. — С.19-22.

10. *Горшунов А.В., Сичкарь Т.Г., Гордиенко В.П.* Теплофизические свойства полимерных композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 // *Пластические массы.* — 2006. — № 6. — С.10-12.

11. *Nakatura Y., Okabe S., Iida T.* Effect of particle shape, size and interfacial adhesion of the fracture strength of silica-filled epoxy resin // *Polym. and Polym. Compos.* — 1999. — Vol.7. — № 3. — P.177-186.

12. *Electrical and thermal conductivity of polymer filled with metal powders* / Ye.P. Mamunya, V.V. Davydenko, P. Pissis, E.V. Lebedev // *Europ. Polym. J.* — 2002. — Vol.38. — P.1887-1897.

13. *Percolation phenomena in polymers containing dispersed iron* / Mamunya Ye.P., Muzychenko Yu.V., Pissis P., Lebedev E.V., Shut M.I. // *Polym. Eng. Sci.* — 2002. — Vol.42. — № 1. — P.90-100.

14. *Кристенсен Р.* Введение в механику композитов. — М.: Мир, 1982. — 336 с.

15. *Nilsen L.E.* Dynamic mechanical properties of polymers filled with agglomerated particles // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* — 1987. — Vol.17. — № 11. — P.1897-1901.

Надійшла до редакції 30.03.2015

PARAMETERS OF THE DISPERSED STRUCTURE OF HIGHLY FILLED EPOXIDE COMPOSITIONS

A.Yu. Poloz, Yu.R. Ebich

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

The dispersed structure of epoxy resin compositions based on ED-20 filled with silicon carbide with varying dispersion degree is analyzed. These epoxide compounds are characterized by enhanced hardness on the Moos scale to ensure the wear resistance of composite materials. The density packaging fillers, average distance between particles fillers, and «free and specific free volume fillers» are chosen as parameters of the composites dispersion structure. The influence of «free volume fillers» on the dispersion degree is shown. When manufacturing highly filled epoxide compositions, it is worthwhile to introduce firstly filler with small particles for which a change of this parameter has virtually no effect on the average distance between the particles of the filler. Then coarse fillers should be introduced for which the dependence involved is significant.

Keywords: epoxy composition; silicon carbide; filler; parameters; dispersion structure.

REFERENCES

1. *Derbyshev A.S.* Perspektivy primeneniya special'nykh kompozitov v khimicheskom mashinostroenii [The prospects of

the application of special composites in chemical engineering]. *Kompozitnyi Mir*, 2010, vol. 4, pp. 24-25. (in Russian).

2. Jager M. Abrazivnyi iznos—nerazreshimaia problema? [Is abrasion wear an insoluble problem?]. *Kompozitnyi Mir*, 2010, vol. 2, pp. 6-15. (in Russian).

3. Poloz A.Yu., Lipickii S.G., Kushhenko S.N., Ebich Yu.R., Ivanova E.A. Osobennosti ekzotermicheskoi reaktsii otverzhdeniya iznosostoikikh epoksidnykh kompozitsij poliaminami [Features of the exothermic curing reaction of wear-resistant epoxy compositions by polyamines]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, vol. 6, pp. 61-65. (in Russian).

4. Dobrovolskii A.G., Koshelenko P.I., *Abrazivnaya iznosostoikost' materialov* [Abrasive wear resistance of materials]. Tekhnika, Kyiv, 1989. 128 p. (in Russian).

5. Lushhejkin G.A. Modelirovanie uprugikh i mekhanicheskikh prochnostnykh svoistv napolnennykh polimerov i kompozitov [Simulation of mechanical strength and elastic properties of filled polymers and composites]. *Plasticheskie Massy*, 2003, vol. 1, pp. 36-39. (in Russian).

6. Mamunja E.P., Vasilenko S.L., Lebedev E.V., Shut M.I. Elektrichni i adgeziini vlastyvoli elektroprovodnykh polimernykh kompozitsii [Electrical and adhesion properties of conducting polymer composites]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2002, vol. 3, pp. 210-213. (in Ukrainian).

7. Kaca G.S., Milevski D.V., *Napolniteli dl'a polimernykh kompozitsionnykh materialov* [Fillers for polymer composite materials]. Khimiya, Moscow, 1981. 587 p. (in Russian).

8. Davidenko V.V., Mamunja E.P., Lebedev E.V., Vasilenko S.L., Shut M.I. Reologichni vlastyvoli metalonapovnenogo epoksidnogo oligomeru [Rheological properties of metal filled epoxy oligomer]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2003, vol. 3, pp. 78-83. (in Ukrainian).

9. Simonov-Emel'janov I.D., Kuleznev V.N., Trofimicheva L.Z. Obobshchennye parametry dispersnoi struktury napolnennykh polimerov [Generalized parameters of the dispersed structure of filled polymers]. *Plasticheskie Massy*, 1989, vol. 1, pp. 19-22. (in Russian).

10. Gorshunov A.V., Sichkar' T.G., Gordienko V.P. Teplofizicheskie svoistva polimernykh kompozitsionnykh materialov na osnove epoksidnogo oligomera ED-20 [Thermophysical properties of polymer composites based on epoxy oligomer ED-20]. *Plasticheskie Massy*, 2006, vol. 6, pp. 10-12. (in Russian).

11. Nakatura Y., Okabe S., Iida T. Effect of particle shape, size and interfacial adhesion of the fracture strength of silica-filled epoxy resin. *Polymers and Polymer Composites*, 1999, vol. 7, no. 3, pp. 177-186.

12. Mamunja Ye.P., Davydenko V.V., Pissis P., Lebedev E.V. Electrical and thermal conductivity of polymer filled with metal powders. *European Polymer Journal*, 2002, vol. 38, pp. 1887-1897.

13. Mamunja Ye.P., Muzychenko Yu.V., Pissis P., Lebedev E.V., Shut M.I. Percolation phenomena in polymers containing dispersed iron. *Polymer Engineering and Science*, 2002, vol. 42, no. 1, pp. 90-100.

14. Kristensen R., *Vvedenie v mekhaniku kompozitov* [Introduction to the mechanics of composites]. Mir, Moscow, 1982. 336 p. (in Russian).

15. Nilsen L.E. Dynamic mechanical properties of polymers filled with agglomerated particles. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1987, vol. 17, no. 11, pp. 1897-1901.