

## ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗНОСОСТОЙКИХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

<sup>а</sup>ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск  
<sup>б</sup>Донецкий национальный университет

Выполнена оценка термомеханических свойств эпоксидных композиций на основе смолы ЭД-20, отверждаемых полиэтиленполиамином при 20<sup>о</sup>С, в зависимости от температуры (60–140<sup>о</sup>С) дополнительной термообработки для обеспечения наиболее полного участия эпоксидных групп смолы в формировании пространственной сетки. Показаны различия термомеханических свойств эпоксидных полимеров, подверженных термообработке в стеклообразном (до 100<sup>о</sup>С) и высокоэластическом (120–140<sup>о</sup>С) состояниях, и предложено осуществлять термообработку эпоксидных полимеров при температуре, близкой к температуре стеклования. Установлено немонотонное изменение термомеханических свойств наполненных карбидом кремния износостойких эпоксидных композитов от концентрации наполнителя. Использование карбида кремния полидисперсного состава приводит к повышению температуры стеклования эпоксидных композитов, что позволяет расширить температурный диапазон эксплуатации изделий из них.

**Ключевые слова:** эпоксидная смола, полиэтиленполиамин, карбид кремния, термообработка, термомеханические свойства.

### *Введение*

Эпоксидные композиции, обладая рядом важных эксплуатационных свойств – высокой прочностью, адгезией ко многим субстратам, износостойкостью, стойкостью к различным средам [1], используются для изготовления деталей, которые эксплуатируются при интенсивном воздействии абразивной среды [2–4]. Отверждение эпоксидных композиций при формировании из них износостойких деталей конструкционного назначения обычно осуществляется с целью уменьшения энергозатрат при обычной температуре (20<sup>о</sup>С) полиаминами [5] в течение 24 ч с последующей дополнительной термообработкой продолжительностью 2–4 ч при 80–120<sup>о</sup>С для наиболее полного участия эпоксидных групп в реакциях формирования трехмерной структуры [6].

Для повышения износостойкости композитов в мировой практике используют дисперсные наполнители с высокой твердостью по шкале Мооса [7] – карбиды и нитриды кремния, бора и др. в повышенной концентрации (300–900 мас.ч. на 100 мас.ч. эпоксидной смолы), а также волокнистые наполнители и их комбинации [2,4,6,8]. Естественно температурно-временные условия отверждения, природа, дисперсность и концентрация наполнителей будут влиять на термомеханические свойства получаемых

© А.Ю. Полоз, Ю.Р. Эбич, С.В. Жильцова, 2015

эпоксидных композитов, в частности, на такую важную их характеристику, как температура стеклования  $T_g$ , поскольку они эксплуатируются в стеклообразном состоянии.

В этой связи целью работы явилось установление термомеханических свойств эпоксидных композитов в зависимости от перечисленных факторов.

### *Экспериментальная часть*

В качестве эпоксидной матрицы использовали наиболее распространенную в промышленном производстве эпоксидную смолу ЭД-20 (ММ=390, содержание эпоксидных групп 21,4 мас.%), отвердитель холодного отверждения – полиэтиленполиамин (ПЭПА) в количестве 10 мас.ч. на 100 мас.ч. смолы. В матрицу вводили дисперсные наполнители с высокой твердостью по шкале Мооса (и различными размерами частиц) – карбид кремния: 5–10 мкм, 100–300 мкм, 400–600 мкм, 1600–2000 мкм, полидисперсного состава; карбид бора: 160–190 мкм; нитрид кремния: 30–80 мкм; нитрид бора: 30–80 мкм, алюмосиликат: 30–60 мкм.

Композиции готовили путем введения эпоксидной диановой смолы ЭД-20, активного разбавителя – алифатической эпоксидной смолы, наполнителей в реактор периодического действия при температуре 60<sup>о</sup>С, компоненты перемешивали в течение 15 мин. ПЭПА добав-

ляли в композиции перед их употреблением при температуре 20–25°C, перемешивали на протяжении 5–7 мин. Готовые композиции заливали в соответствующие формы и отверждали по энергосберегающей технологии при 20°C в течение 24 ч. Для улучшения свойств композитов образцы дополнительно подвергали термообработке при 60–140°C на протяжении 3 ч.

Температуру стеклования отвержденных образцов определяли термомеханическим методом [9] на установке, состоящей из термокриокамеры ТК-500, программного регулятора температуры БТП-78, электронной измерительной системы М-217 и самопишущего потенциометра. Измерения проводили на цилиндрических образцах при нагрузке 0,75 МПа, скорость нагрева составляла 4°C/мин. Использовали цилиндрические образцы диаметром и высотой 10 мм.

Интервал температур  $\alpha$ -релаксационного перехода  $\Delta T$  определяли как разность между температурой стеклования  $T_c$  и температурой перехода в высокоэластическое состояние  $T_g$ .

Среднюю молекулярную массу отрезка цепи между узлами сшивки ( $M_c$ ), модуль высокоэластичности ( $E_g$ ) рассчитывали на основании данных термомеханических измерений по формулам, приведенным в [9].

Содержание золь-фракции в образцах находили по изменению их массы после экстрагирования ацетоном при кипячении в аппарате Сокслета в течение 6 ч.

#### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты термообработки эпоксидных полимеров ЭД-20 после первоначального отверждения композиций (20°C×24 ч). Увеличение температуры термообработки эпоксидных полимеров, содержащих в качестве активного разбавителя алифатическую эпоксидную смолу с 60°C до 100°C, сопровождается ростом температур стеклования  $T_c$  (рис. 1,а), перехода в высокоэластическое состояние  $T_g$  и соответственно интервала температур  $\alpha$ -релаксационного перехода  $\Delta T$ , модуля высокоэластичности  $E_g$  (рис. 1,б), что обусловлено более полным участием эпоксидных групп

в реакциях сшивания и увеличением плотности сшивки (уменьшение содержания золь-фракции  $W_3$  и средней молекулярной массы отрезка цепи между узлами сшивки  $M_c$  – рис. 1,в).

С увеличением температуры термообработки эпоксидных полимеров со 100°C до 120°C и особенно до 140°C наблюдается сначала незначительное (при 120°C), а затем более заметное уменьшение их термомеханических характеристик ( $T_c$ ,  $E_g$ ), симбатно возрастают содержание золь-фракции  $W_3$  и  $M_c$ . Следовательно, влияние температуры термообработки эпоксидных полимеров в стеклообразном (до 100°C) и высокоэластическом (120–140°C) состояниях на их термомеханические свойства различно.

Полимеры, не содержащие активный разбавитель и дополнительно термообработанные при 100°C – оптимальной температуре термообработки по данным рис. 1, характеризуются формированием более жесткой структуры с температурами  $T_c$ ,  $T_g$ , равными 120°C и 133°C соответственно, более низким значением модуля высокоэластичности (6,22 МПа против 9,91 с активным разбавителем).

Термообработка эпоксидных полимеров в высокоэластическом состоянии приводит к протеканию не только дополнительного сшивания, но и деструкции полимерной матрицы. Причем, скорости деструкции полимерной матрицы превалирует, продукты деструкции оказывают пластифицирующее действие, приводящее к повышению золь-фракции и снижению  $T_c$ . Аналогичное поведение эпоксидных полимеров отмечают авторы работы [10].

Использование разработанного оптимального комбинированного режима термообработки эпоксидных полимеров при температурах нахождения полимера в стеклообразном состоянии (80°C) и близком к температуре стеклования (100°C) способствует образованию в них более сшитой структуры ( $M_c=920$  г/моль,  $W_3=0,32$  мас.%), обеспечивающей повышенные термомеханические свойства ( $T_c=118^\circ\text{C}$ ,  $T_g=136^\circ\text{C}$ ,  $E_g=10,03$  МПа).

Влияние наполнителей на термомеханические

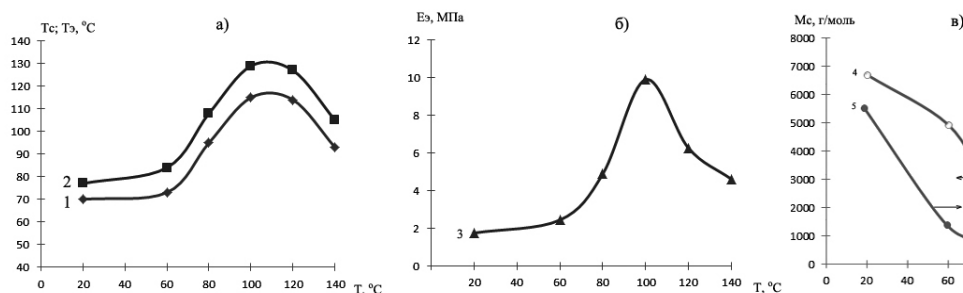


рис. 1. влияние температуры термообработки (1) эпоксидных полимеров на их свойства: 1 –  $T_c$ ; 2 –  $T_g$ ; 3 –  $E_g$ ; 4 –  $M_c$ ; 5 –  $W_3$

кие свойства эпоксидных полимеров неоднозначно: наблюдается, например, как неизменность  $T_c$  при введении микро-, нано- частиц  $SiO_2$  [11], так снижение  $T_c$  на фоне улучшения механических свойств [12] и повышение  $T_c$  [13]. Приведенные на рис. 2 зависимости имеют немонотонный характер: наблюдается снижение  $T_c$ ,  $T_g$ ,  $E_g$  при введении сравнительно небольших (20 мас.ч. на 100 мас.ч. смолы) количеств высокодисперсного карбида кремния (5–10 мкм) и последующий постепенный незначительный рост  $T_c$ ,  $T_g$  и существенное возрастание  $E_g$ . Эффект немонотонного изменения  $T_c$  эпоксидно-силоксановых гибридных материалов аминного отверждения наблюдали авторы работы [14].

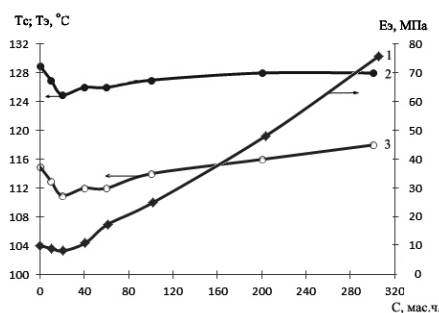


Рис. 2. Зависимость термомеханических свойств эпоксидных композитов от содержания (C) карбида кремния с размерами частиц 5–10 мкм (температурно-временной режим отверждения  $20^{\circ}C \times 24$  ч +  $100^{\circ}C \times 3$  ч): 1 –  $E_g$ ; 2 –  $T_g$ ; 3 –  $T_c$

Полученные результаты объясняются тем, что в наполненных композитах структурообразование осуществляется при сближении частиц наполнителя на небольшие расстояния с сохранением тонкого слоя дисперсионной среды [15]. При этом происходит взаимодействие пространственных структур двух типов – коагуляционной сетки частиц дисперсной фазы и структурной сетки, образованной дисперсионной средой, т.е. полимером.

При сравнительно небольшом содержании высокодисперсного карбида кремния в композите превалирующее влияние на термомеханические свойства оказывает структура сетки полимера с формирующейся более рыхлой упаковкой молекул на поверхности наполнителя. Формирование на границе раздела полимер-наполнитель более дефектной структуры обусловлено рядом факторов. Увеличение адсорбции олигомерных и растущих полимерных молекул эпоксидной смолы ЭД-20 на поверхности высокодисперсного карбида кремния ведет к изменению условий протекания экзотермической реакции отверждения [6]: вследствие ограничивающего влияния поверхности изменяются ус-

ловия диффузии молекул, а в результате адсорбции блокируются функциональные группы, способные принимать участие в реакции. Кроме того, возможность селективной адсорбции компонентов реагирующей смеси (ПЭПА, активный разбавитель) может приводить к различному распределению компонентов в граничном слое и формированию на границе раздела фаз более дефектной структуры по сравнению со структурой полимера в объеме. Последующее увеличение содержания наполнителя в системе ведет к возрастанию вклада коагуляционной сетки частиц наполнителя, возрастанию  $T_c$  (до  $118^{\circ}C$ ) при одновременном незначительном (на  $2-3^{\circ}C$ ) уменьшении интервала  $\alpha$ -релаксационного перехода, значительному росту модуля эластичности  $E_g$  (рис. 2).

Ближкие значения  $T_c$ ,  $\Delta T$ ,  $E_g$  для высоконаполненных (300 мас.ч.) карбидами кремния различной степени дисперсности эпоксидных композитов (таблица) свидетельствует об аналогичном механизме формирования их структур вблизи границы раздела фаз – совместное влияние на ограничение подвижности полимерных цепей слабого энергетического и энтропийного факторов. Увеличение возможности энергетического взаимодействия полимерных цепей с нитридом кремния по сравнению с карбидом кремния способствует и повышению  $T_c$  композита. Аналогичная закономерность характерна и для карбида и нитрида бора (таблица).

**Термомеханические характеристики высоконаполненных (300 мас.ч. на 100 мас.ч. ЭД-20) эпоксидных композитов (температурно-временной режим отверждения:  $20^{\circ}C \times 24$  ч +  $100^{\circ}C \times 3$  ч)**

Наполнитель	$T_c$ , °C	$T_g$ , °C	$\Delta T$ , °C	$E_g$ , МПа
Карбид кремния с размерами частиц, мкм: 5–10	118	128	10	75,7
	115	126	11	75,8
	115	126	11	74,3
	114	126	12	76,5
Полидисперсного состава	130	134	4	179,8
Карбид бора	118	132	14	54,0
Нитрид бора	127	139	12	54,6
Нитрид кремния	124	135	11	128,4
Алюмосиликат	110	124	14	76,6

При использовании карбида кремния полидисперсного состава образуются компактные агрегаты частиц дисперсной фазы, окруженные менее компактно агрегированными частицами, образующими коагуляционную структуру сетки и способными взаимодействовать с дисперси-

онной средой, что приводит к повышению  $T_g$ ,  $E_g$  и уменьшению  $\Delta T$ .

#### Выводы

Для достижения оптимальных термомеханических свойств после отверждения при 200°C полученные эпоксидные полимеры следует термообработать в стеклообразном состоянии при температуре, близкой к температуре стеклования.

Установлено немонотонное изменение термомеханических свойств, наполненных карбидом кремния эпоксидных композитов от концентрации наполнителя.

Использование карбида кремния полидисперсного состава приводит к повышению температуры стеклования эпоксидных композитов, что позволяет расширить температурный диапазон эксплуатации изделий из них.

mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers // *Polymer*. – 2007. – Vol.48. – № 2. – P.530-541.

12. Zhang H., Tang L.-C., Zhang Z. Fracture behaviors of in situ silica nanoparticle-filled epoxy at different temperatures // *Polymer*. – 2008. – Vol.49. – № 17. – P.3816-3825.

13. Mascia L., Prezzi L., Haworth B. Substantiating the role of phase bicontinuity and interfacial bonding in epoxy-silica nanocomposites // *J. Mater. Sci.* – 2006. – Vol.41. – № 4. – P.1145-1155.

14. Afzal A., Siddiqi H.M. A comprehensive study of the bicontinuous epoxy-silica hybrid polymers: I. Synthesis, characterization and glass transition // *Polymer*. – 2011. – Vol.52. – № 6. – P.1345-1355.

15. Лунатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. – 304 с.

Поступила в редакцию 28.01.2015

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Edited by Herman F. Mark. – Wiley, 2004. – 3005 p.

2. Ягер М. Абразивный износ – неразрешимая проблема? // *Композитный мир*. – 2010. – № 2. – С.6-15.

3. Горяева Ю.Е., Семенець О.А., Анисимов В.М. Порівняльні дослідження працездатності матеріалів при зношуванні в потоці абразивних часток // *Вопр. хімії і хім. технології*. – 2003. – № 6. – С.128-131.

4. Газоабразивный износ эпоксидных композитов / Полоз О.Ю., Липицкий С.Г., Кущенко С.М., Семенець О.А., Ебич Ю.Р. // *Вопр. хімії і хім. технології*. – 2012. – № 1. – С.75-80.

5. Edward M. Petrie *Epoxy Adhesive Formulations*. – McGRAW-HILL, 2006. – 536 p.

6. Особенности экзотермической реакции отверждения износостойких эпоксидных композиций полиаминами / Полоз А.Ю., Липицкий С.Г., Кущенко С.Н., Эбич Ю.Р., Иванова Е.А. // *Вопр. хімії і хім. технології*. – 2013. – № 6. – С.61-65.

7. Добровольский А.Г., Кошеленко П.И. Абразивная износостойкость материалов. – К.: Техника, 1989. – 128 с.

8. Вязкоупругие свойства износостойких эпоксидных композитов / А.Ю. Полоз, Ю.Р. Эбич, Р.М. Долинская, В.В. Мозгалев // *Вопр. хімії і хім. технології*. – 2013. – № 5. – С.72-77.

9. Парамонов Ю.М., Артемов В.Н., Клебанов М.С. К вопросу оценки плотности сшивки эпоксиполимеров по термомеханическим данным // *Реакционноспособные олигомеры, полимеры и материалы на их основе*. – М.: НПО «Пластик», 1976. – Вып. III. – С.81-87.

10. Структура і термічні властивості полімерів, отриманих на основі епоксидіанової смоли та гетерополікислот / Матковська О.К., Мамуня Є.П., Штомпель В.І., Шандрук М.І., Зінченко О.В., Лебедев Є.В., Voiteux G. // *Полімерний журнал*. – 2012. – Т.34. – № 3. – С.261-269.

11. Johnsen B.V., Kinloch A.J., Mohammed R.D. Toughening

## THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF WEAR-RESISTANT EPOXY COMPOSITIONS

A.Yu. Poloz<sup>a</sup>, Yu.R. Ebich<sup>a</sup>, S.V. Zhiltsova<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

<sup>b</sup> Donetsk National University, Vinnitsa, Ukraine

The estimation of the thermomechanical properties of epoxy compositions based on the resin ED-20 was conducted, these compositions being cured by polyethylene polyamine at 20°C. The temperature was varied in the range from 60 to 140°C and the additional heat treatment was performed to achieve the most complete involvement of epoxy groups in the spatial grid of resin. The differences in the thermo-mechanical properties of epoxy polymers subjected to the heat treatment both in a glassy state (up to 100°C) and in a rubbery one (from 120 to 140°C) were shown. It was suggested to perform the heat treatment of epoxy polymers at a temperature which is close to the glass transition temperature. A non-monotonic variation of the thermo-mechanical properties of the wear-resistant epoxy composites filled with silicon carbide was established when a filler concentration changes. The application of polydisperse silicon carbide leads to an increase in the glass transition temperature of epoxy composites that allows expanding the temperature operational range of the use of products made from these composites.

**Keywords:** epoxy resin; polyethylene polyamine; silicon carbide; heat treatment; thermal-mechanical properties.

## REFERENCES

1. Herman F.M., *Encyclopedia of polymer science and technology*. Wiley, San Francisco, 2004. 3005 p.

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

3. Gorjaeva Ju.E., Semenetz O.A., Anisimov V.M. Porivnjal'ni doslidzhennja pratsездatnosti materialiv pry znoshuvanni v pototsi abrazivnykh chastok [Comparative studies of materials performance during wear in a stream of abrasive particles]. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii*, 2003, vol. 6, pp. 128-131. (in Ukrainian).

4. Poloz O.Yu., Lipic'kij S.G., Kushhenko S.M., Semenetz O.A., Ebich Yu.R. Gazoabrazivnyi znos epoksidnykh kompozitiv [The gas-abrasive wear of epoxy composites]. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii*, 2012, vol. 1, pp. 75-80. (in Ukrainian).

5. Petrie E.M., *Epoxy adhesive formulations*. McGraw-Hill, New York, 2006. 536 p.

6. Poloz A.Yu., Lipickii S.G., Kushhenko S.N., Ebich Yu.R.,



Ivanova E.A. Osobennosti ekzotermicheskoy reaktsii otverzhenija iznosostoikikh epoksidnykh kompozitsij poliaminami [Features of the exothermic curing reaction of wear-resistant epoxy compositions by polyamines]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tehnologii*, 2013, vol. 6, pp. 61-65. (in Russian).

7. Dobrovol'skii A.G., Koshelenko P.I., *Abrazivnaja iznosostojkost' materialov* [Abrasive wear resistance of materials]. Tekhnika, Kyiv, 1989. 128 p. (in Russian).

8. Poloz A.Yu., Ebich Yu.R., Dolinskaja R.M., Mozgalev V.V. Vjazkouprugie svoistva iznosostoikikh epoksidnykh kompozitov [The viscoelastic properties of wear-resistant epoxy composites]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tehnologii*, 2013, vol. 5, pp. 72-77. (in Russian).

9. Paramonov Ju.M., Artemov V.N., Klebanov M.S. K voprosu otsenki plotnosti sshivki epoksipolimerov po termomekhanicheskim dannym [On assessment of epoxy crosslinking density by thermomechanical data]. *Reaktsionnosposobnye oligomery, polimery i materialy na ikh osnove*. 1976, vol. 3, pp. 81-87. (in Russian).

10. Matkovs'ka O.K., Mamunja E.P., Shtompel' V.I., Shandruk M.I., Zinchenko O.V., Lebedev E.V., Boiteux G. Struktura i termichni vlastivosti polimeriv, otrimanykh na osnovi epok-

sidnoyi smoly ta geteropolikislot [The structure and thermal properties of polymers derived from bisphenol epoxy resin and geteroacid]. *Polimernyj Zhurnal*, 2012, vol. 34, no. 3, pp. 261-269. (in Ukrainian).

11. Johnsen B.B., Kinloch A.J., Mohammed R.D. Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers. *Polymer*, 2007, vol. 48, no. 2, pp. 530-541.

12. Zhang H., Tang L.-C., Zhang Z. Fracture behaviors of in situ silica nanoparticle-filled epoxy at different temperatures. *Polymer*, 2008, vol. 49, no. 17, pp. 3816-3825.

13. Mascia L., Prezzi L., Haworth B. Substantiating the role of phase bicontinuity and interfacial bonding in epoxy-silica nanocomposites. *J. Mater. Sci.*, 2006, vol. 41, no. 4, pp. 1145-1155.

14. Afzal A., Siddiqi H.M. A comprehensive study of the bicontinuous epoxy-silica hybrid polymers: I. Synthesis, characterization and glass transition. *Polymer*, 2011, vol. 52, no. 6, pp. 1345-1355.

15. Lipatov Yu.S., *Fizicheskaya khimiya napolnennykh polimerov* [Physical chemistry of filled polymers]. Khimiya, Moscow, 1977. 304 p. (in Russian).