

УДК 667.64:678.026

## ВЛИЯНИЕ МИКРОДИСПЕРСНОГО КАРБОНАТА СЕРЕБРА НА СВОЙСТВА ЭПОКСИКОМПОЗИТОВ

Букетов А.В.<sup>\*</sup>, Сапронов А.А.<sup>\*</sup>, Зинченко Д.А.<sup>\*</sup>, Яцюк В.Н.<sup>\*\*</sup><sup>\*</sup>Херсонская государственная морская академия, г. Херсон, Украина<sup>\*\*</sup>Тернопольский национальный педагогический университет, г. Тернополь,  
Украина

### РЕЗЮМЕ

Исследован механизм влияния нормальных и тангенциальных напряжений на адгезионную прочность эпоксидного композита, наполненного частицами  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Установлено оптимальное содержание наполнителя ( $q = 0,500$  масс.ч.) для формирования покрытия с максимальными значениями адгезионной прочности при отрыве –  $\sigma_a = 40,2$  МПа и сдвиге –  $\tau = 12,59$  МПа. При этом величина остаточных напряжений в покрытии составляет  $\sigma_{ост} = 2,15$  МПа. Исследован механизм влияния наполнителя  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  на физико-механические свойства эпоксидных композитов. Показано, что для формирования матрицы с улучшенными физико-механическими свойствами оптимальное содержание карбоната серебра составляет –  $q = 0,500...1,000$  масс.ч. Такой материал характеризуется следующими свойствами: разрушающие напряжения при изгибе  $\sigma_{изг} = 69,42...120,41$  МПа, модуль упругости при изгибе –  $E = 3,39$  ГПа, ударная вязкость  $a = 15,30$  кДж/м<sup>2</sup>. Методом оптической микроскопии исследована поверхность излома эпоксидкомпозиционных материалов наполненных частицами  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Установлены игольчатые формообразования, которые свидетельствуют о увеличении вязкости системы после введения наполнителя, что приводит к улучшению физико-механических свойств материала.

**Ключевые слова:** адгезионная прочность; физико-механические свойства; эпоксидный композит; поверхность излома

## THE MICRODISPERSE SILVER CARBONATE INFLUENCE ON EPOXY COMPOSITES PROPERTIES

Buketov A.V.<sup>\*</sup>, Sapronov A.A.<sup>\*</sup>, Zinchenko D.A.<sup>\*</sup>, Yatsyuk V.N.<sup>\*\*</sup><sup>\*</sup>Kherson state maritime academy, Kherson, Ukraine<sup>\*\*</sup>Ternopil national pedagogical university, Ternopil, Ukraine

### SUMMARY

The mechanism of influence of normal and tangential stresses on the adhesion strength of the epoxy composite filled with  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  was investigated. The optimum filler content was determined for the formation of coatings with maximum values of adhesion strength for detachment and shear ( $q = 0,500$  parts):  $\sigma_a = 40,2$  MPa, of shear –  $\tau =$  of 12,59 MPa,  $\sigma_{sh} = 2,15$  MPa. The mechanism of  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  impact on the physicomaterial properties of epoxy composites was investigated. For the formation of the matrix with improved physicomaterial properties the optimum content of the carbonate Argentum is  $q = 0,500...1,000$  parts. Such material is characterized by the following properties: fracture stress of bending  $\sigma_b = 69,42...120,41$  MPa, modulus of bending elasticity –  $E = 3,39$  GPa,

impact strength –  $a = 15,30 \text{ kJ/m}^2$ . The fracture surface of epoxicomposite materials with different content of  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  was investigated by the method of optical microscopy. The needle formations were identified which indicate the increase of the viscosity of the system, resulting the improvement of physicomechanical properties of the material.

**Key words:** adhesion strength; physicomechanical properties; epoxy composite; fracture surface

## ВВЕДЕНИЕ

Учитывая условия эксплуатации (агрессивные среды, знакопеременные температуры, динамические нагрузки и др.) современного технологического оборудования, возникает необходимость применения защитных покрытий различного функционального назначения. В этом плане перспективным является применение композитов на основе эпоксидного связующего. Улучшенные свойства эпоксидных композитов дают возможность использовать их в виде покрытий. Известно [1-6], что применение таких материалов в различных сферах промышленности как стран СНГ, так и Европы обусловлено широким спектром физико-механических и теплофизических свойств. Вместе с тем, учитывая то, что к композитным материалам (КМ) предъявляют повышенные требования, возникает необходимость улучшения их эксплуатационных характеристик в целом. Одним из путей повышения эксплуатационных характеристик эпоксидных композитов является модифицирование матрицы энергетическими полями, органическими и неорганическими химическими компонентами (модификаторами, пластификаторами), что позволит улучшить как их адгезионные, так и когезионные свойства [2,3].

В то же время известно [1,7], что одним из перспективных направлений улучшения физико-механических и теплофизических свойств КМ является использование наполнителей. Это позволяет повышать свойства материалов. Перспективным в этом плане является использование наполнителя карбоната серебра (КС), который содержит активные группы ( $-\text{C}-\text{O}-$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $(\text{CO}_3)^{2-}$ ), способные взаимодействовать с эпоксидным связующим. Применение данного наполнителя дает возможность улучшить физико-механические свойства КМ.

Целью данной работы является исследование влияния наполнителя карбоната серебра на свойства и структуру эпоксидной матрицы для формирования покрытий с повышенными эксплуатационными характеристиками.

## 1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходя из приведенного выше, в качестве основного компонента для связующего при формировании КМ выбран эпоксидный диановый олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84). В качестве наполнителя использован карбонат серебра (КС), который характеризуется реакционной способностью к взаимодействию с макромолекулами эпоксидного олигомера благодаря значительному количеству активных групп [7]. Следует отметить, что использовали частицы карбоната серебра ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ) с дисперсностью 0,5 мкм (рис.1).

Для сшивания эпоксидных композиций использован отвердитель полиэтиленполиамин ПЭПА (ТУ 6-05-241-202-78), что позволяет формировать материалы при комнатных температурах. Известно, что ПЭПА является

низкомолекулярным веществом, которое состоит из следующих мономерных единиц:  $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$  [2-9]. Отвердитель вводили в композицию в количестве 10 масс.ч. на 100 масс.ч. эпоксидного олигомера ЭД-20. Характеристики эпоксидного дианового олигомера, наполнителя и отвердителя приведены в Табл.1.

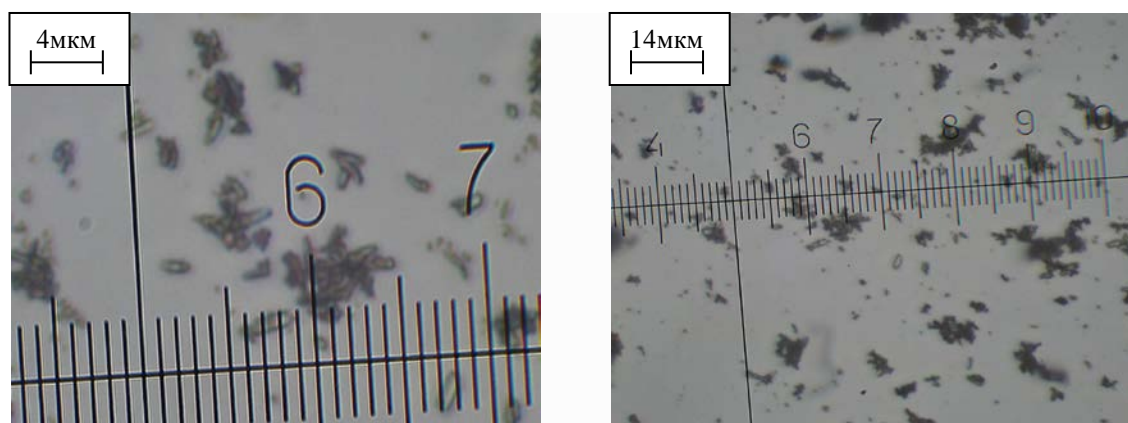


Рис.1. Вид микродисперсных частиц наполнителя  $Ag_2CO_3$ , полученных на поляризационном микроскопе «ПОЛАМ Р-211».

Таблица 1.

Характеристики компонентов эпоксидного связующего.

Характеристики	Эпоксидный олигомер ЭД-20	Наполнитель $Ag_2CO_3$ (КСВКДВ)	Отвердитель ПЕПА
Молекулярная масса	340	276	215...258
Функциональность эпоксидных групп, $f_{EP}$	2,0	–	–
Содержание эпоксидных групп, %	20,0...22,5	–	–
Содержание гидроксильных групп, %	1,25	–	–
Содержание азота, %	–	–	19,5...22,0
Содержание углерода, %	–	4,35	–
Содержание кислорода, %	–	17,45	–
Содержание серебра, %	–	78,20	–
Вязкость, $\eta$ , Па·с	13...20	–	0,9
Плотность, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	1,160	6,077	1,050

Наполнитель вводили в связующее в количестве от 0,025 до 1,00 масс.ч. на 100 масс.ч. эпоксидного олигомера ЭД-20. Формула вещества карбоната серебра имеет вид:  $Ag_2CO_3$  (рис.2). Технология синтеза наполнителя отличается тем, что материал сушили в темном боксе. Это дало возможность обеспечить стабильность осадка и соответственно получить карбонат серебра с высокой концентрацией действующего вещества (КСВКДВ).

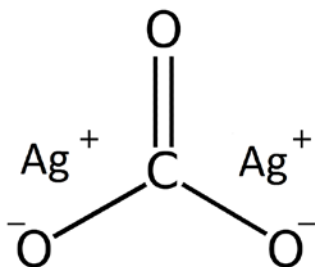


Рис.2. Общий вид химических связей наполнителя  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

Эпоксидный КМ формировали по следующей технологии: предварительное дозирование эпоксидной диановой смолы ЭД-20, подогрев смолы до температуры  $T = 353 \pm 2$  К и ее выдержка при данной температуре в течении времени  $\tau = 20 \pm 0,1$  мин; дозирование наполнителя и дальнейшее введение его в эпоксидный олигомер; гидродинамическое совмещение олигомера ЭД-20 и наполнителя в течение времени  $\tau = 1 \pm 0,1$  мин; ультразвуковая обработка (УЗО) композиции в течение времени  $\tau = 1,5 \pm 0,1$  мин; охлаждение композиции до комнатной температуры в течение времени  $\tau = 60 \pm 5$  мин; введение отвердителя ПЕПА и перемешивание композиции в течение времени  $\tau = 5 \pm 0,1$  мин. В дальнейшем формировали КМ по экспериментально установленным режимам: формирование образцов и их выдерживание в течение времени  $\tau = 12,0 \pm 0,1$  ч при температуре  $T = 29 \pm 2$  К, нагрев со скоростью  $v = 3$  К/мин до температуры  $T = 393 \pm 2$  К, выдерживание КМ в течение времени  $\tau = 2,0 \pm 0,05$  ч, медленное охлаждение до температуры  $T = 293 \pm 2$  К. С целью стабилизации структурных процессов в КМ образцы выдерживали в течение времени  $\tau = 24$  ч на воздухе при температуре  $T = 293 \pm 2$  К с последующим проведением экспериментальных испытаний.

Адгезионную прочность матрицы к металлической основе исследовали, измеряя разрушающее напряжение (метод «грибков») при равномерном отрыве пары склеенных образцов по ГОСТ 14760-69. Исследования адгезионной прочности при сдвиге проводили согласно ГОСТ 14759-69, аналогично измеряя силу отрыва клеевых соединений стальных образцов на автоматизированной разрывной машине УМ-5 при скорости нагружения  $v = 10$  м/с. Диаметр рабочей части стальных образцов при отрыве составлял  $d = 25$  мм. Следует отметить, что площадь склеивания образцов, которые исследовали при отрыве и сдвиге, была одинаковой.

Остаточные напряжения в матрице определяли консольным методом [8]. Покрытие толщиной  $\delta = 0,3 \dots 0,8$  мм формировали на стальной основе. Параметры основы: общая длина –  $l = 100$  мм; рабочая длина –  $l_0 = 80$  мм; толщина –  $\delta = 0,3$  мм.

Разрушающее напряжение и модуль упругости КМ при изгибе определяли согласно ГОСТ 4648-71 и ГОСТ 9550-81 соответственно. Параметры образцов: длина  $l = 120 \pm 2$  мм, ширина  $b = 15 \pm 0,5$  мм, высота  $h = 10 \pm 0,5$  мм.

Ударную вязкость определяли по методу Шарпи согласно ГОСТ 4647-80 на маятниковом копре МК-30 при температуре  $T = 298 \pm 2$  К и относительной влажности  $d = 50 \pm 5$  %. Использовали образцы размером  $(63,5 \times 12,7 \times 12,7) \pm 0,5$  мм.

Отклонения значений при исследованиях показателей физико-механических свойств КМ составило 4...6 % от номинального.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре марки «IRAffinity-1» (Япония) в области волновых чисел  $\nu = 750 \dots 1500$   $\text{cm}^{-1}$  однолучевым методом в

отраженном свете. Развертку спектра с волновыми числами  $\lambda^{-1} = \nu$  осуществляли на диаграмме в пределах 225 мм в диапазоне выбранных частот. Волновые числа, интенсивности пропускания, полуширину и площадь полосы поглощения определяли с помощью компьютерной программы «IRsolution». Погрешность при определении волнового числа  $\nu = \pm 0,01 \text{ см}^{-1}$ , а при определении точности расположения пика –  $\nu = \pm 0,125 \text{ см}^{-1}$ . Фотометрическая точность составляла  $\pm 0,2 \%$  при программном управлении щелью и длительностью интегрирования –  $t = 10 \text{ сек}$ . Шаг интегрирования –  $\Delta\lambda = 4 \text{ см}^{-1}$ .

Исследования структуры материалов проводили на металлографическом микроскопе модели XJL-17AT, который оборудован камерой Levenhuk C310 NG (3,2 Mega Pixels). Диапазон увеличения изображения изменяли в пределах от  $\times 100$  до  $\times 1600$  раз. Непосредственно в работе образцы исследовали при увеличении в  $\times 200$  и  $\times 400$  раз. Для обработки цифровых изображений использовали программное обеспечение «Levenhuk TourView».

## 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1. Исследование адгезионной прочности эпоксидных композитов.

Для определения оптимального содержания наполнителя КСВКДВ в эпоксидной матрице с улучшенными свойствами на начальном этапе проводили исследования адгезионной прочности при отрыве ( $\sigma_a$ ), сдвиге ( $\tau$ ) и остаточных напряжений ( $\sigma_{ост}$ ). Экспериментально установлено (рис.3, кривая 1), что адгезионная прочность матрицы при приведенных выше режимах сшивания составляет  $\sigma_a = 24,4 \text{ МПа}$ .

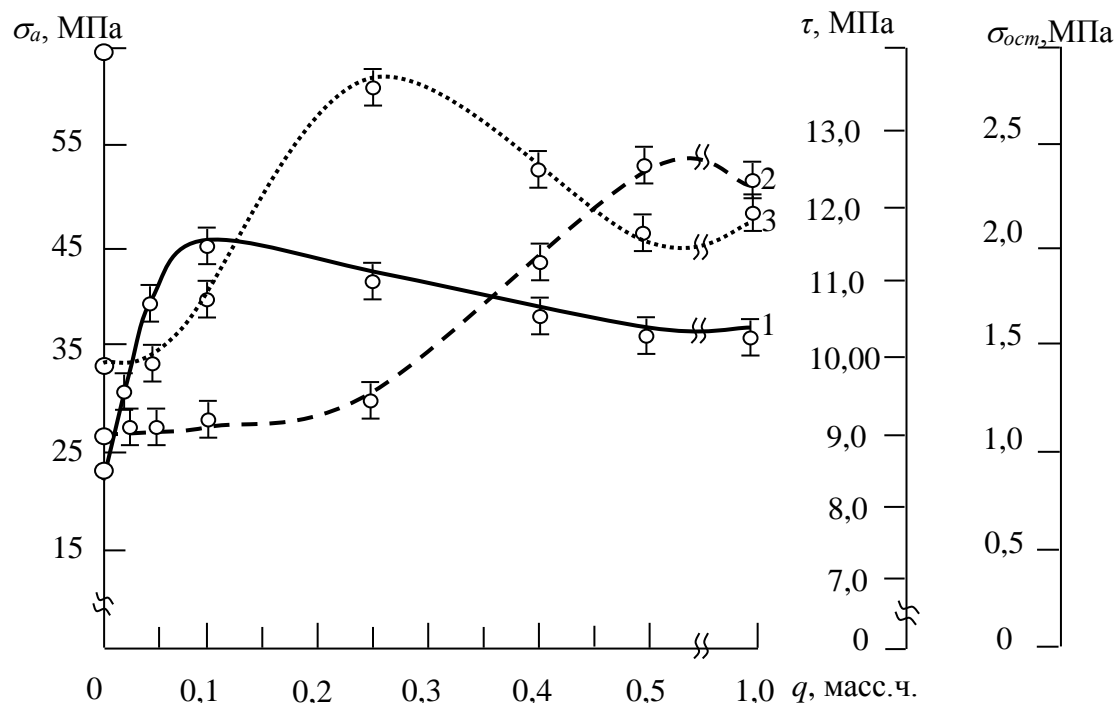


Рис.3. Зависимость адгезионной прочности и остаточных напряжений эпоксидной матрицы от содержания наполнителя  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ : 1 – адгезионная прочность при отрыве ( $\sigma_a$ ); 2 – адгезионная прочность при сдвиге ( $\tau$ ); 3 – остаточные напряжения ( $\sigma_{ост}$ ).

Введение в эпоксидный олигомер наполнителя КСВКДВ в количестве  $q = 0,025...0,050$  масс.ч. (здесь и далее по тексту содержание наполнителя приведено в масс.ч. на 100 масс.ч. олигомера) приводит к монотонному увеличению показателей адгезионной прочности при отрыве до  $\sigma_a = 29,40...39,05$  МПа. Введение КСВКДВ в количестве  $q = 0,100$  масс.ч. приводит к появлению максимума на кривой зависимости прочности адгезионных соединений от содержания наполнителя. При этом значение адгезионной прочности при отрыве КМ составляет  $\sigma_a = 46,05$  МПа. Считали, что повышение адгезионных характеристик обусловлено увеличением скорости протекания физико-химических процессов полимеризации при структурообразовании матрицы за счет повышенной подвижности боковых групп эпоксидного олигомера. При этом активируются к взаимодействию сегменты макромолекул, что на начальном этапе во время физической сшивки обеспечивает упорядоченность структуры. В результате улучшаются адгезионные свойства при отрыве наполненной композиции.

В дальнейшем введение наполнителя в количестве  $q = 0,250...1,00$  масс. ч. приводит к снижению адгезионных свойств при отрыве. Установлено (рис.3, кривая 1), что при таком наполнении материал характеризуется значением адгезионной прочности в пределах  $\sigma_a = 37,48...40,68$  МПа. Следует отметить, что наполнение КМ добавкой КСВКДВ более  $q = 0,100$  масс.ч. обуславливает снижение показателей адгезионной прочности, однако значение адгезии снижается незначительно (в пределах  $\Delta\sigma_a = 8,57$  МПа). Учитывая экономическую составляющую при формировании покрытий, целесообразно использовать КМ, наполненный карбонатом серебра с минимальным содержанием наполнителя  $q = 0,100$  масс.ч. Одновременно следует отметить, что при необходимости получения материалов различного функционального назначения целесообразным является использование КМ с содержанием наполнителя в пределах  $q = 0,100...1,000$  масс.ч, поскольку значение адгезионной прочности снижается незначительно. При этом считали, что снижение адгезионной прочности при данном содержании КСВКДВ вызвано перенасыщением реакционноспособных групп наполнителя, что, в свою очередь, приводит к неполному сшиванию макромолекул компонентов системы.

Дополнительно проводили исследования адгезионной прочности при сдвиге. Установлено, что введение КСВКДВ в количестве  $q = 0,025...0,500$  масс.ч. приводит к монотонному увеличению показателей адгезионной прочности при сдвиге с  $\tau = 9,0$  МПа (для исходной эпоксидной матрицы) до  $\tau = 9,10...12,59$  МПа. Возникновение максимума на кривой зависимости адгезионной прочности при сдвиге ( $\tau = 12,59$  МПа) от содержания наполнителя, который наблюдали при количестве последнего  $q = 0,500$  масс.ч., связано с увеличением скорости протекания физико-химических процессов полимеризации за счет активации функциональных групп ингредиентов связующего. Это приводит к повышению степени сшивания КМ. В дальнейшем введение наполнителя приводит к снижению показателей адгезионной прочности.

В результате экспериментальных исследований установлено несколько отличительные значения адгезионной прочности при сдвиге, которые не согласуются с результатами исследования адгезионной прочности при отрыве. Это свидетельствует о разной величине и механизме влияния нормальных и тангенциальных напряжений на прочность эпоксидного композита. Следует отметить, что адгезионная прочность при отрыве, аналогично как и адгезионная

прочность при сдвиге зависит от связей между полимерным покрытием и основой. Преимущественно характер взаимосвязи  $\sigma_a$  и  $\tau$  прямопропорциональный, то есть увеличение адгезионной прочности при отрыве согласуется с увеличением адгезионной прочности при сдвиге и наоборот. В нашем случае (рис.3, кривые 1 и 2) максимальное значение  $\sigma_a$  наблюдали в количестве КСВКДВ  $q = 0,100$  масс.ч. В дальнейшем при увеличении содержания наполнителя наблюдали монотонное возрастание  $\tau$  и максимальное значение адгезионной прочности при сдвиге установлено в количестве  $q = 1,000$  масс.ч. Это свидетельствует, прежде всего, о разной величине напряжений, которые возникают при отрыве и сдвиге. В частности, при отрыве максимальными являются нормальные напряжения, при этом происходит разрушение значительного количества связей. Одновременно при смещении предварительно происходит удлинение углов между атомами макромолекул эпоксидного связующего, что способствует возникновению поперечных сил при движении одного тела по поверхности другого, вследствие чего проявляются касательные напряжения. При этом одновременно возникают и нормальные напряжения.

Таким образом, отличительные значения адгезионной прочности при отрыве и сдвиге связаны с действием различных сил. К тому же, значительное содержание  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  ( $q = 0,100$  масс.ч.) приводит к уплотнению пространственной сетки и, как следствие, значение адгезионной прочности при сдвиге возрастают.

Не менее важны при эксплуатации защитного покрытия показатели остаточных напряжений, на которые непосредственно влияет природа самого наполнителя.

Установлено, что значения остаточных напряжений матрицы, обработанной ультразвуком, составляет  $\sigma_{ост} = 1,4$  МПа (рис.3, кривая 3). При введении КСВКДВ в количестве  $q = 0,025...0,100$  масс.ч. остаточные напряжения монотонно увеличиваются и составляют  $\sigma_{ост} = 1,43...1,81$  МПа. Полученные результаты согласуются с результатами исследований адгезионной прочности при отрыве ( $\sigma_a$ ) и сдвиге ( $\tau$ ), поскольку, при таком наполнении значения адгезионной прочности увеличиваются. Следует заметить, что при дальнейшем увеличении содержания наполнителя до  $q = 0,200...1,000$  масс.ч. остаточные напряжения возрастают ( $\sigma_{ост} = 2,50...2,71$  МПа). Максимум на кривой зависимости остаточных напряжений ( $\sigma_{ост} = 2,71$  МПа) от содержания карбоната серебра установлен при  $q = 0,250$  масс.ч. Следует отметить, что при этом адгезионная прочность уменьшается. Считали, что ухудшение свойств материалов при таком наполнении обусловлено повышенным содержанием золь-фракции в КМ. В дальнейшем введение наполнителя  $q = 0,500...1,000$  масс.ч. способствует снижению остаточных напряжений до  $\sigma_{ост} = 2,15$  МПа.

В результате экспериментальных исследований определено оптимальное содержание  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  ( $q = 0,100$  масс.ч. на 100 масс.ч. олигомера ЭД-20) в эпоксидной матрице с улучшенной адгезионной прочностью при отрыве –  $\sigma_a = 46,05$  МПа, при этом остаточные напряжения составляют –  $\sigma_{ост} = 1,81$  МПа. Незначительные остаточные напряжения при максимальном значении адгезионной прочности при отрыве свидетельствуют о долговечности защитного покрытия и отсутствии отслаивания в процессе эксплуатации. Одновременно определено оптимальное содержание  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  ( $q = 0,500$  масс.ч. на 100 масс.ч. олигомера ЭД-20) в эпоксидной матрице с улучшенной адгезионной прочностью при сдвиге –  $\tau = 12,59$  МПа, а остаточные напряжения при этом составляют  $\sigma_{ост} = 2,15$  МПа.

## 2.2. Исследование физико-механических свойств эпоксидных композитов.

На следующем этапе проводили исследование физико-механических свойств КМ, наполненных  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Экспериментально установлено, что при введении КСВКДВ наблюдали динамику роста показателей физико-механических свойств. Установлено, что разрушающие напряжения при изгибе для эпоксидной матрицы составляют  $\sigma_{\text{изг}} = 48,00$  МПа (рис.4, кривая 1).

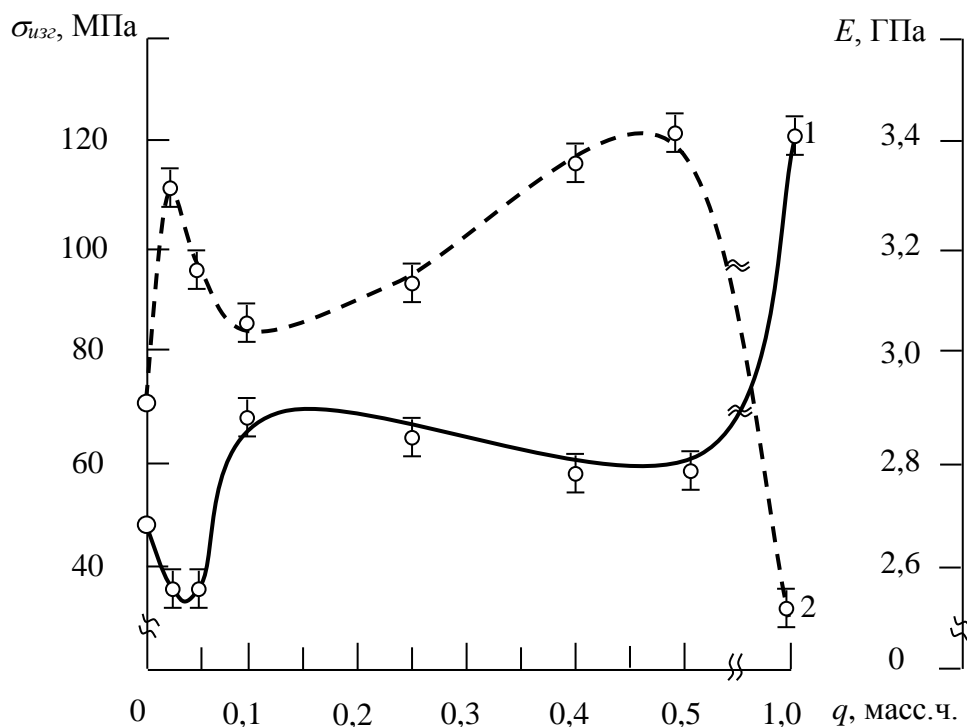


Рис.4. Зависимость физико-механических свойств матрицы от содержания наполнителя  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ : 1 – разрушающие напряжения при изгибе ( $\sigma_{\text{изг}}$ ); 2 – модуль упругости при изгибе ( $E$ ).

Введение наполнителя КСВКДВ при незначительном содержании ( $q = 0,025...0,050$  масс.ч.) приводит к снижению показателей разрушающих напряжений до  $\sigma_{\text{изг}} = 33,63...34,88$  МПа. Это можно объяснить следующим.

Следует заметить, что использованный наполнитель получен в результате реакции обмена  $2\text{AgNO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2\text{KNO}_3$ .

Следовательно, в результате реакции обмена, которая приведена выше, образовался карбонат серебра ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ) в виде осадка и нитрат калия ( $\text{KNO}_3$ ), которые присутствуют в связующем. Для подтверждения вышеуказанного предположения, проведен ИК-спектральный анализ наполнителя  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  в диапазоне волновых чисел  $\nu = 1500...750$   $\text{cm}^{-1}$  (рис.5).

Анализ ИК-спектра  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  позволил обнаружить полосу поглощения с частотой  $\nu = 806,25$   $\text{cm}^{-1}$  (относительная величина площади пика  $S = 24,2$  %) характерную для нитрат иона (в нашем случае  $\text{KNO}_3$ ). Полосы поглощения в диапазоне частот  $\nu = 1273,02...1072,42$   $\text{cm}^{-1}$  свидетельствуют о валентных колебаниях связей С-О, а относительная величина площади пика  $S = 15,5$  % (при  $\nu = 1072,42$   $\text{cm}^{-1}$ ) указывает на значительное их количество. Полосы поглощения в диапазоне частот  $\nu = 1415,75...1396,46$   $\text{cm}^{-1}$  свидетельствуют о наличии кислотного остатка  $(\text{CO}_3)^{2-}$ . При этом относительная величина площади пика



$S = 23,2...18,8\%$  указывает также на значительное его количество. Полоса поглощения при частоте  $\nu = 1496,76\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о наличии нитросоединения  $R\text{-NO}_2$  (относительная величина площади пика  $S = 29,3\%$ ).

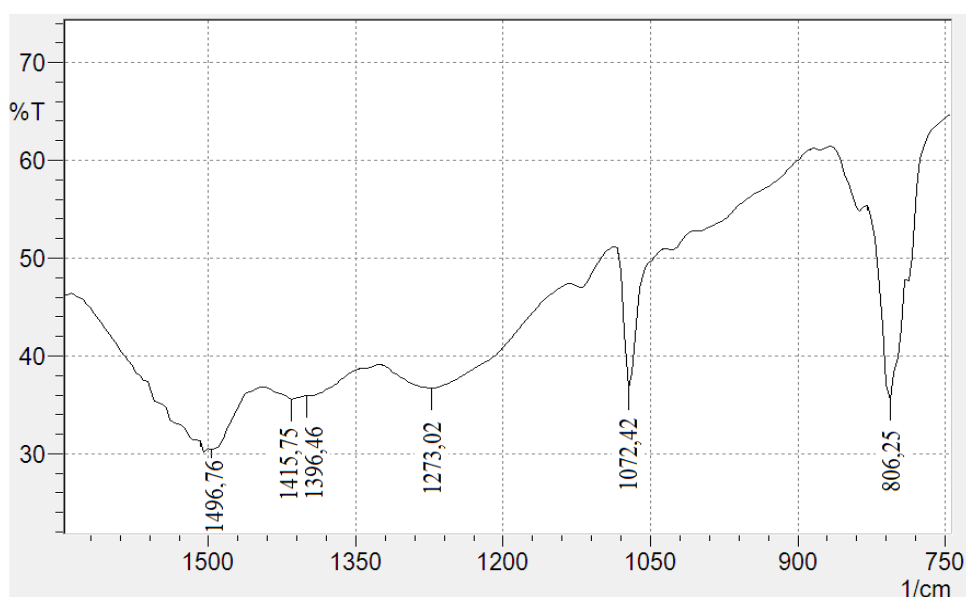


Рис.5. ИК-спектр наполнителя  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  в диапазоне волновых чисел  $\nu = 1500...750\text{ см}^{-1}$ .

На основе выше приведенного считали, что снижение свойств при незначительном содержании  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  свидетельствует о присутствии кислотного остатка карбонатной кислоты  $(\text{CO}_3)^{2-}$  и продукта реакции обмена  $\text{KNO}_3$ , что выступают концентраторами напряжений при полимеризации эпоксидного связующего. В результате получили КМ с невысокими показателями разрушающих напряжений при изгибе.

В дальнейшем введение наполнителя в количестве  $q = 0,100$  масс.ч. приводит к увеличению разрушающих напряжений при изгибе до  $\sigma_{\text{изг}} = 69,42$  МПа. За счет увеличения содержания наполнителя, соответственно, увеличивается количество активных центров, способных взаимодействовать с эпоксидным связующим, а также количества связей С-О (рис. 5,  $\nu = 1072,42\text{ см}^{-1}$ ). Этим объясняется повышение показателей разрушающих напряжений при изгибе КМ. При введении карбоната серебра в количестве  $q = 0,250...0,500$  масс.ч. наблюдали незначительное уменьшение разрушающих напряжений при изгибе  $\sigma_{\text{изг}} = 60,10...63,20$  МПа (результаты отличаются в пределах погрешности эксперимента). Максимальное значение разрушающих напряжений при изгибе ( $\sigma_{\text{изг}} = 120,41$  МПа) установлено при содержании КСВКДВ  $q = 1,000$  масс. ч. Считали, что механизм повышения разрушающих напряжений при изгибе заключается в следующем: критическое содержание наполнителя ( $q = 1,000$  масс.ч.) предопределяет условия для формирования материала со значительной плотностью пространственной сетки. Данное предположение подтверждено ИК-спектральным анализом. Как было описано предварительно в диапазоне частот  $\nu = 1273,02...1072,42\text{ см}^{-1}$  выявлено значительное количество связей С-О. Соответственно при полимеризации КМ максимальное количество связей С-О наполнителя присоединяется как к основной цепи эпоксидного олигомера, так и к его боковым группам. Это способствует формированию

материала со значительной когезионной прочностью, а, соответственно, и способностью оказывать сопротивление поперечным деформациям.

Параллельно исследовали зависимость модуля упругости при изгибе от содержания карбоната серебра (рис.4, кривая 2). Экспериментально установлено, что модуль упругости при изгибе модифицированной матрицы составляет  $E = 2,90$  ГПа. При введении КСВКДВ в количестве  $q = 0,025$  масс.ч. наблюдали монотонное увеличение модуля упругости от  $E = 2,90$  ГПа до  $E = 3,34$  ГПа. Введение наполнителя в количестве  $q = 0,050...0,250$  масс.ч. способствует уменьшению модуля упругости до  $E = 3,11...3,21$  ГПа. Максимальное увеличение модуля упругости при изгибе КМ ( $E = 3,39$  ГПа) установлено при введении в связующее карбоната серебра в количестве  $q = 0,500$  масс.ч. Введение наполнителя в эпоксидное связующее более  $q = 0,500$  масс.ч. (а именно, в количестве  $q = 1,000$  масс.ч.) приводит к снижению модуля упругости при изгибе материалов до  $E = 2,51$  ГПа.

Анализ кривой зависимости модуля упругости при изгибе от содержания КСВКДВ позволил выявить обратную тенденцию относительно кривой зависимости разрушающих напряжений от содержания добавки. Это свидетельствует о сложном прохождении физико-химических процессов при полимеризации КМ и значительных упругих свойствах разработанных материалов при критическом содержании наполнителя.

Таким образом, согласно результатам исследования физико-механических свойств наполненных КСВКДВ эпоксидных композитов можно констатировать следующее. Для формирования КМ с улучшенными физико-механическими свойствами необходимо в эпоксидный олигомер ЭД-20 вводить наполнитель КСВКДВ в количестве  $q = 0,500...1,000$  масс.ч. В таком случае формируется материал со следующими свойствами: разрушающие напряжения при изгибе  $\sigma_{изг} = 68,22...120,41$  МПа, модуль упругости при изгибе –  $E = 2,51...3,39$  ГПа. Вместе с тем, следует отметить, что введение КСВКДВ более  $q = 1,000$  масс.ч. не является целесообразным, поскольку при увеличении разрушающих напряжений при изгибе существенно уменьшается модуль упругости КМ. Это указывает на термодинамическую нестабильность материалов и, как следствие, формирование хрупкой структуры композитов и преждевременное их старение в процессе эксплуатации.

В дальнейшем исследовали ударную вязкость эпоксикомпозитов, наполненных КСВКДВ (рис.6). Экспериментально установлено, что при введении КСВКДВ в количестве  $q = 0,025...0,250$  масс.ч. ударная вязкость КМ монотонно увеличивается относительно исходной матрицы ( $a = 7,27$  кДж/м<sup>2</sup>) и составляет  $a = 7,48...9,51$  кДж/м<sup>2</sup>.

Повышение ударной вязкости материала до  $a = 15,30$  кДж/м<sup>2</sup> выявлено при введении КСВКДВ в количестве  $q = 0,500$  масс.ч., что дополнительно согласуется с результатами исследований модуля упругости при изгибе и свидетельствует об интенсификации процессов сшивания при таком наполнении КМ. Дальнейшее увеличение содержания наполнителя до  $q = 1,000$  масс.ч. приводит к перенасыщению композита добавкой, ухудшению смачивания частиц связующим и, как следствие, к образованию концентраторов напряжений в КМ. В свою очередь это приводит к интенсивному распространению трещин в материалах во время удара и, как следствие, к уменьшению показателя ударной вязкости.

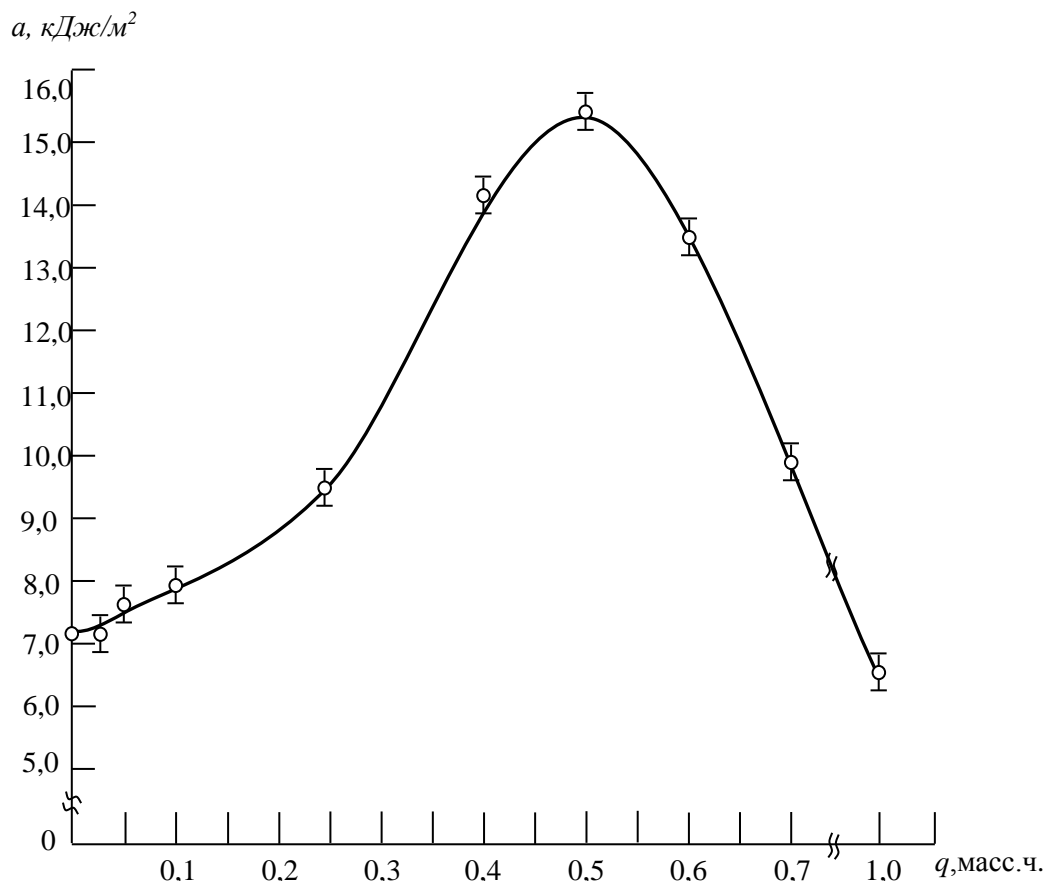


Рис.6. Зависимость ударной вязкости КМ от содержания наполнителя КСВКДВ.

### 2.3. Исследования фрактограмм излома эпоксидных композитов.

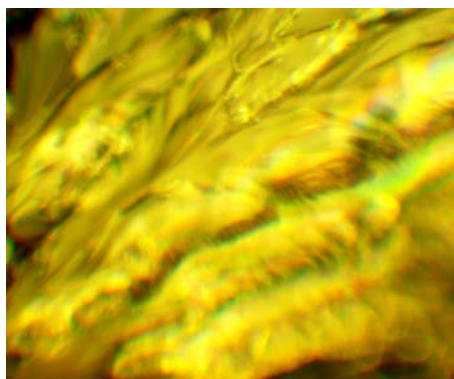
На завершающем этапе методом оптической микроскопии исследовали поверхность излома эпоксидной матрицы и композитов, наполненных карбонатом серебра (рис.7). Анализ фрактограмм эпоксидной матрицы (рис.7,а,б) позволяет утверждать о формировании поверхности излома с разветвленными линиями скола, которые характеризуются выраженными углублениями. Это свидетельствует о напряженном состоянии материала и его хрупкости.

Композит, наполненный  $Ag_2CO_3$  в количестве  $q = 0,025$  масс. ч., характеризуется линиями скола разветвленного характера. При этом переход между углублениями происходит постепенно и отличается плавными контурами (рис.7,в,г). Полученные фрактограммы излома могут свидетельствовать о формировании материала с незначительными остаточными напряжениями.

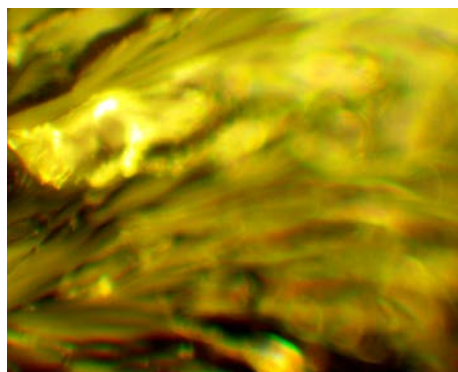
При увеличении содержания наполнителя в связующем до  $q = 0,100...1,000$  масс. ч. формируются материалы, на фрактограммах излома которых заметно образование «игольчатой» структуры (рис.7,ж,з,и,к,л,м). Такие формообразования имеют удлиненный игольчатый характер с плотным расположением элементов по всей поверхности скола. Это указывает на уменьшение, по сравнению с матрицей, напряженного состояния в КМ, увеличение вязкости системы, что приводит к улучшению физико-механических свойств материалов.

Игольчатые структуры образуются преимущественно в том случае, когда плотность пространственной сетки полимера близка к твердой фазе наполнителя. В этом случае преимущественно проявляется анизотропия КМ. Тогда, на границе

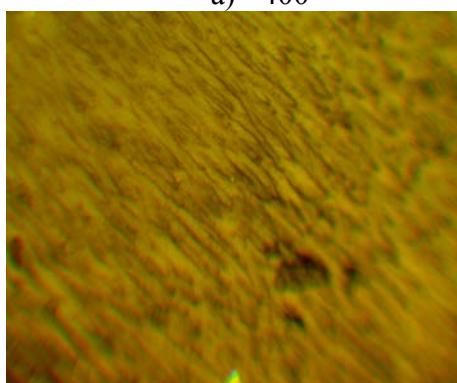
раздела фаз «полимер – наполнитель» может развиваться процесс укладки макромолекул в приповерхностных границах наполнителя. При этом формируются достаточно протяженные ориентированные участки со слоистой структурой.



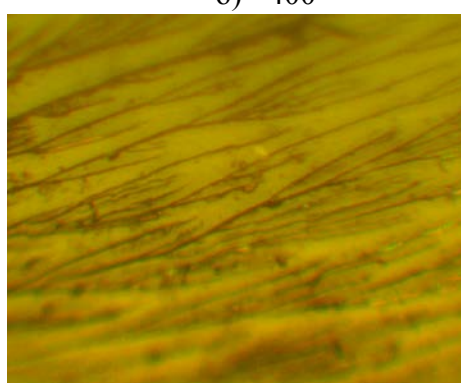
а)  $\times 400$



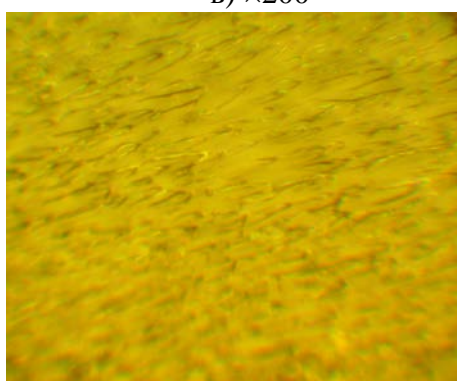
б)  $\times 400$



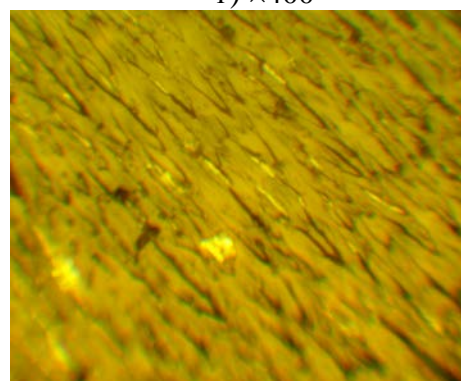
в)  $\times 200$



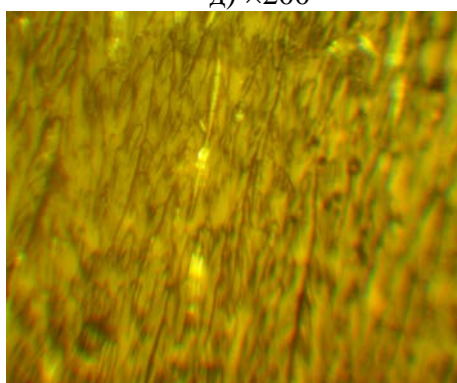
г)  $\times 400$



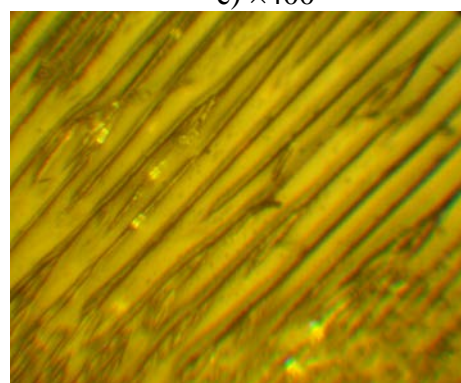
д)  $\times 200$



е)  $\times 400$



ж)  $\times 200$



з)  $\times 400$

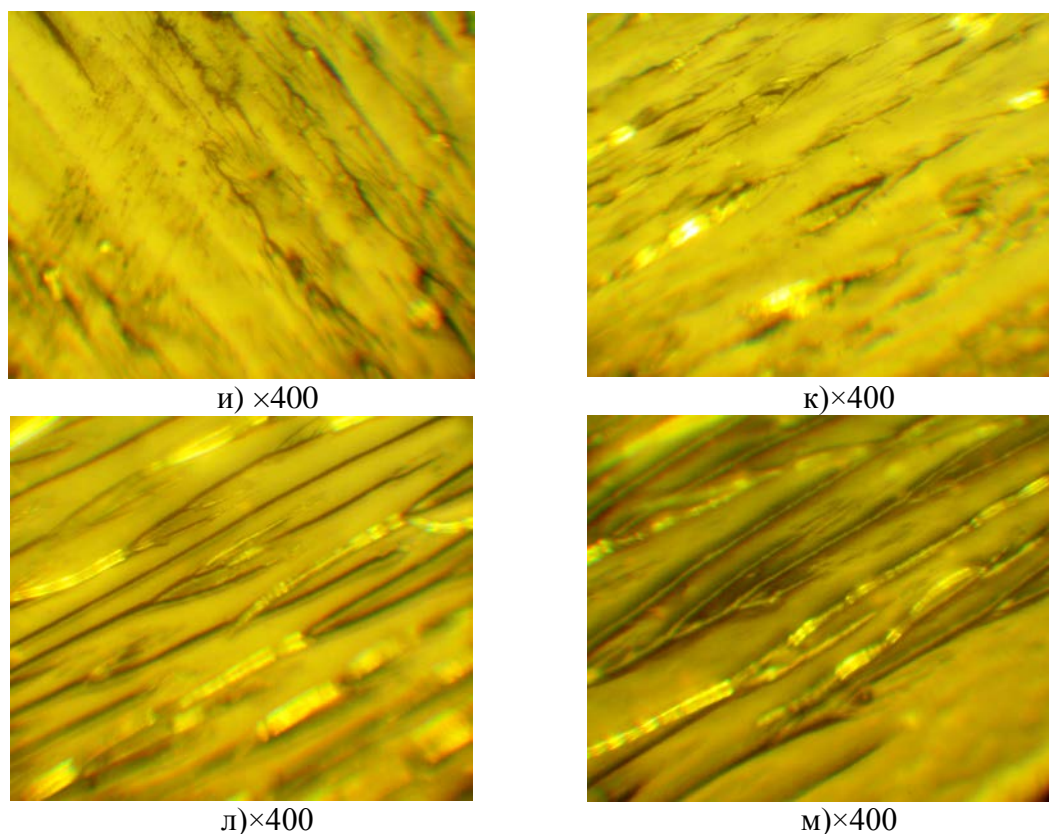


Рис.7. Фрактограммы излома исходной и наполненных карбонатом серебра эпоксидных матриц: а), б) эпоксидная матрица (контрольный образец); в), г)  $q = 0,025$  масс.ч. наполнителя; д), е)  $q = 0,050$  масс.ч. наполнителя; ж), з)  $q = 0,100$  масс.ч. наполнителя; и), к)  $q = 0,500$  масс.ч. наполнителя; л), м)  $q = 1,000$  масс.ч. наполнителя.

По нашему мнению игольчатая структура композита определяет основное направление его использования в виде микроармирующего наполнителя. В то же время указанная структура является определяющим свойством для упрочнения противокоррозионных пленок и повышения их долговечности. Игольчатая структура композита характеризуется способностью к равномерному распределению по поверхности, структурирующаяся еще в процессе нанесения КМ. При формировании таких композитов вокруг частиц наполнителя образуются ассоциаты («домены»). Таким образом, увеличивается прочность полимерной матрицы в поверхностных слоях вокруг наполнителя, снижается степень подвижности макромолекул в процессе эксплуатации КМ. В свою очередь, это предотвращает возможные процессы усадки, например, при полимеризации и эксплуатации данных материалов. Поэтому, например, применение КСВКДВ в композициях, которые используют для антикоррозионной защиты деталей и конструкций, позволяет упредить отслаивание покрытий в условиях знакопеременных нагрузок и температур в результате снижения степени их усадки и в дальнейшем предупредить их возможное растрескивание.

Таким образом, проанализировав фрактограммы излома материалов, полученных методом оптической микроскопии, можно утверждать, что они коррелируют с результатами исследований физико-механических свойств КМ и являются подтверждением достоверности полученных результатов.

## ВЫВОДЫ

На основе проведенных исследований можно констатировать следующее.

1. Установлено оптимальное содержание  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  в эпоксидной композиции с улучшенными адгезионными свойствами. Максимальные показатели адгезионной прочности КМ при отрыве ( $\sigma_a = 46,05$  МПа) наблюдали при содержании наполнителя  $q = 0,100$  масс.ч. В то же время максимальные показатели адгезионной прочности при сдвиге ( $\tau = 12,59$  МПа) наблюдали в КМ при содержании  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$   $q = 0,500$  масс.ч. Для формирования покрытия различного функционального назначения, а именно с максимальными значениями  $\sigma_a$  и  $\tau$  целесообразно использовать КМ с содержанием  $\text{Ag}_2\text{CO}_3 - q = 0,500$  масс.ч. При этом значения остаточных напряжений составляет  $\sigma_{ост} = 2,15$  МПа.

2. Доказано, что для формирования матрицы с улучшенными физико-механическими свойствами необходимо в эпоксидный олигомер ЭД-20 (100 масс.ч.) вводить наполнитель карбонат серебра в количестве  $q = 0,500...1,000$  масс.ч. В таком случае формируется материал со следующими свойствами: разрушающие напряжения при изгибе  $\sigma_{изг} = 69,42...120,41$  МПа, модуль упругости при изгибе –  $E = 3,39$  ГПа.

Дополнительно установлено, что полученные показатели ударной вязкости композитов при введении в связующее КСВКДВ увеличиваются, по сравнению с эпоксидной матрицей, в 1,5...2,2 раза. При этом максимальной способностью противодействовать ударным нагрузкам и его трещиностойкости отмечается композитный материал с содержанием наполнителя  $q = 0,500$  масс.ч. Ударная вязкость такого композита составляет –  $a = 15,30$  кДж/м<sup>2</sup>.

3. Методом оптической микроскопии исследована поверхность излома эпоксидной матрицы и разработанных композитных материалов. Анализ фрактограмм эпоксидной матрицы позволяет утверждать о формировании поверхности излома с разветвленными линиями скола, которые имеют выраженные углубления. Это указывает о напряженном состоянии системы и возможную хрупкость во время длительной эксплуатации материала или защитного покрытия. Фрактограммы излома эпоксидного композита при содержании наполнителя  $q = 0,100...0,500$  масс.ч. характеризуются разветвленными линиями, но в то же время наблюдали формирование удлинённых игольчатых структур с плавными контурами. Поэтому можно утверждать об уменьшении, по сравнению с исходной матрицей и другими исследуемыми композитами ( $q = 0,025...0,050$  масс.ч. карбоната серебра), напряженного состояния в таком материале, увеличении вязкости системы, что приводит к повышенной его устойчивости к разрушению. Следовательно, характер фрактограмм излома подтверждает результаты исследований физико-механических свойств матрицы с данным содержанием наполнителя ( $q = 0,500$  масс.ч.), где установлены максимальные показатели модуля упругости при изгибе и ударной вязкости композитного материала.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пономарев А.Н. Технологии микромодификации полимерных и неорганических композиционных материалов с использованием наномодификаторов фуллероидного типа / Труды международной конференции ТПКММ. – Москва, 2003. – С.508-518.

2. Букетов А.В., Сапронов А.А., Яцюк В.Н., Грищук Б.Д., Барановський В.С. Исследование влияния 1,4-бис(N,N диметилдитиокарбамато)бензена на механические свойства эпоксидной матрицы // Пластические массы. – 2014. – №3-4. – С.26-34.
3. Букетов А.В., Сапронов А.А., Яцюк В.Н., Скирденко В.О. Исследование влияния модификатора 4,4'-метилденбис (4,1-фенилен)бис(N,N-диетилдитиокарбамату) на структуру и свойства эпоксидной матрицы // Пластические массы. – 2014. – №7-8. – С.9-16.
4. Яновский Ю.Г., Никитина Е.А., Никитин С.М., Карнет Ю.Н. Оценки 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., Сапронов О.О., Браїло М.В., Алексенко В.Л. Вплив ультразвукової обробки на фізико-механічні і теплофізичні властивості епоксидних нанокompозитів // 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.
9. Букетов А.В. Розробка полімеркомпозиційних захисних покриттів із самоорганізуючою структурою / Дис. кандидата тех. наук: 05.02.01. – Луцьк, 2001. – 168 с.

Поступила в редакцию 31 июля 2015 года.

---

#### Сведения об авторах:

Букетов Андрей Викторович – д.т.н., проф., зав. кафедрой Эксплуатации судовых энергетических установок и общинженерной подготовки, Херсонская государственная морская академия, г. Херсон, Украина; e-mail: [buketov@tstu.edu.ua](mailto:buketov@tstu.edu.ua)

Сапронов Александр Александрович – ст.преподаватель, Кафедра Эксплуатации судовых энергетических установок и общинженерной подготовки, Херсонская государственная морская академия, г. Херсон, Украина; e-mail: [sapronov.a2012@yandex.ru](mailto:sapronov.a2012@yandex.ru)

Зинченко Дмитрий Александрович – асп., Кафедра технической механики, инженерной и компьютерной графики, Херсонская государственная морская академия, г. Херсон, Украина; e-mail: [denim102@bk.ru](mailto:denim102@bk.ru)

Яцюк Виталий Николаевич – главный эксперт, Научно-исследовательский экспертно-криминалистический центр при УМВД Украины в Тернопольской области, Тернопольский национальный педагогический университет, г. Тернополь, Украина; e-mail: [yatsuk-79@mail.ru](mailto:yatsuk-79@mail.ru)