

**УЛУЧШЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ПЛАСТИФИЦИРОВАННОЙ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ ПУТЕМ
ВВЕДЕНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ
НАПОЛНИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ФИЗИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ**

Букетов А.В., Сапронов А.А., Акимов А.В., Браило Н.В., Зинченко Д.А.

Херсонская государственная морская академия, г. Херсон, Украина

АННОТАЦИЯ

На сегодня для снижения металлоёмкости во многих отраслях промышленности широко используют конструкционные полимерные материалы, в том числе и на эпоксидной основе. В то же время пожарная безопасность при применении таких материалов значительно снижается. Поэтому важно учесть и уделить особое внимание при разработке полимерных композитных материалов исследованию их теплофизических свойств, а также деструкции композитов под влиянием теплового поля. В работе рассмотрен ряд вопросов, связанных со снижением горючести полимерных композитных материалов путем использования мелкозернистых огнеупорных наполнителей. Исследованы композиты на основе эпоксидной диановой смолы марки ЭД-20 для сшивания которой использован низкомолекулярный отвердитель полиэтиленполиамин. В виде пластификатора использовали трихлорэтилфосфат. В виде наполнителей применяли огнеупорные мелкозернистые добавки разной физической природы (зернистостью 5...10 мкм): совелитовый порошок, карбонат кальция, дихлоризоцианурат натрия. Исследованы теплофизические свойства эпоксидных композитов в диапазоне температур $\Delta T=303...873$ К. Для получения результатов в работе установлены показатели теплостойкости по Мартенсу, термический коэффициент линейного расширения, температура стеклования, относительная усадка разработанных композитов. На основе исследований доказано, что для формирования композитов с улучшенными теплофизическими свойствами рекомендуется вводить в пластифицированное эпоксидное связующее частицы карбоната кальция в количестве $q = 60$ масс.ч. Также установлено, что с экономически целесообразно вводить частицы совелитового порошка при содержании $q = 20$ масс.ч. поскольку при таком наполнении наблюдали повышение значений теплостойкости по Мартенсу, снижения термического коэффициента линейного расширения и усадки, а так же увеличение температуры стеклования.

Ключевые слова: эпоксидный композит; мелкозернистые частицы; антипирены

**IMPROVING COMPOSITE MATERIALS THERMOPHYSICAL
PROPERTIES BASED ON PLASTICIZED EPOXY MATRIX
BY INPUTTING REFRACTORY FINE-GRAINED FILLERS
OF DIFFERENT PHYSICAL NATURE**

Buketov A.V., Sapronov A.A., Akimov A.V., Brailo N.V., Zinchenko D.A.

Kherson State Maritime Academy, Kherson, Ukraine

ABSTRACT

Today structural polymeric materials including epoxy-based, are widely used in many branches of industries, to reduce the metal consumption. At the same time, the use of such materials reduces greatly fire safety. It is therefore important to take into account and pay special attention to it while developing polymer composite materials, in the study of their thermal properties, as well as their destruction under the thermal field. The paper considers a number of issues associated with reducing the flammability of polymeric composite materials by applying of fine-grained refractory fillers. Studied composites were based on bisphenol epoxy resin brand ED-20; for crosslinking it, the polyethylenepolyamine of low molecular weight as hardener was used. Tris(2-chloroethyl) phosphate was applied as plasticizer. Refractory fine-grained additives of different physical nature (grain size of 5...10 micron) were used as fillers (sovelite powder, calcium carbonate, sodium dichloroisocyanurate). Thermal properties of epoxy composites in the temperature range $\Delta T=303...873K$ were studied. Tris(2-chloroethyl) phosphate was applied as plasticizer. Refractory fine-grained additives of different physical nature (grain size of 5...10 micron) were used as fillers (sovelite powder, calcium carbonate, sodium dichloroisocyanurate). Thermal properties of epoxy composites in the temperature range $\Delta T=303...873K$ were studied. The values of Martens heat resistance, thermal linear expansion coefficient, glass-transition temperature, relative shrinkage of the composites developed were also set during investigation. According to the research, it is recommended to input the calcium carbonate particles in amount of $q = 60$ wt % in plasticized epoxy binder for the formation of composites with improved thermal properties. It is also found that the input of sovelite powder particles in amount of $q = 20$ wt % is economically feasible due to increase of the Martens heat resistance, both thermal linear expansion coefficient and shrinkage reduction, as well as increase of glass-transition temperature observed with such filling.

Keywords: epoxy composite; fine-grained particles; flame retardants

ВВЕДЕНИЕ

На сегодня проблема снижения металлоемкости в различных отраслях промышленности, в частности, и в судостроении, предопределяет разработку и исследование новых материалов с улучшенными свойствами в комплексе. Следует заметить, что одним из основных векторов исследований в области фундаментально-прикладных наук является разработка термо- и реактопластичных композитов с повышенными эксплуатационными характеристиками. В то же время, пожары, обусловленные воспламенением и горением полимерных композитных материалов (КМ), ежегодно наносят большой вред экономике ведущих стран мира. Поэтому особое внимание при разработке полимерных КМ следует уделять исследованию их теплофизических свойств, а также деструкции композитов под влиянием теплового поля [1-3].

Значительное количество термопластов в процессе горения выделяют токсичные вещества, что является опасным как для организма человека, так и для окружающей среды. Поэтому эффективным методом улучшения теплофизических свойств и снижения горючести полимерных материалов является применение терморективных, в том числе, эпоксидных связующих и огнеупорных добавок – антипиренов (АП). В то же время при формировании и исследовании КМ с улучшенными теплофизическими свойствами особое внимание уделяют химической совместимости добавок с полимерами и их влиянию на адгезионные и физико-механические свойства композитов, что позволяет расширить область их применения [2-6]. В связи с этим актуальна

проблема снижения горючести полимерных КМ путем использования мелкозернистых огнеупорных наполнителей.

Цель работы – исследовать влияние мелкозернистых огнеупорных наполнителей различной физической природы на теплофизические свойства эпоксидных композитов.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследованы композиты на основе эпоксидной диановой смолы марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-93) (рис.1) с молекулярной массой 360...470, содержащий 21,5% эпоксидных групп [7,8].

Приведенные на рис.1-6 структуры моделей фрагментов исследованных материалов выполнены с помощью программного пакета ChemOffice 12.0) [9].

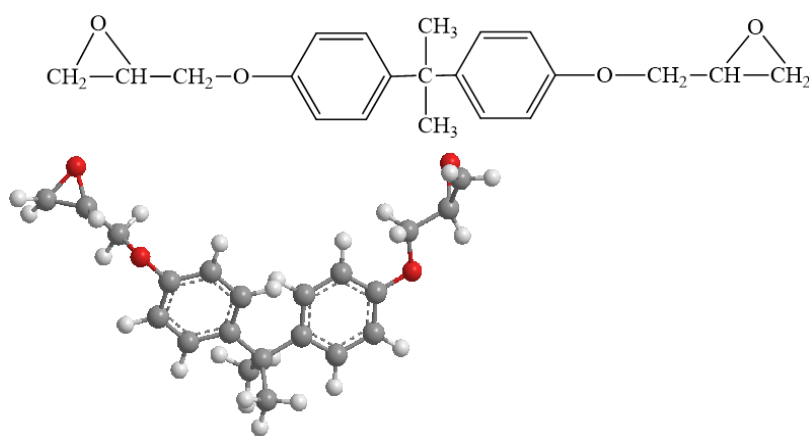


Рис.1. Структура модели фрагмента эпоксидиановой смолы ЭД-20 (2,2'-(((пропан-2,2-диэтил (4,1-фенилен))бис(окси))бис(метилен) бис(оксиран))).

Для сшивания эпоксидных композиций использован низкомолекулярный отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ 6-05-241-202-78) (рис.2), что позволяет отверждать материалы при комнатных температурах. Химическая формула ПЭПА – $H_2N(CH_2CH_2NH)_nH$, где $n = 1...4$, динамическая вязкость – 0,9 Па·с.

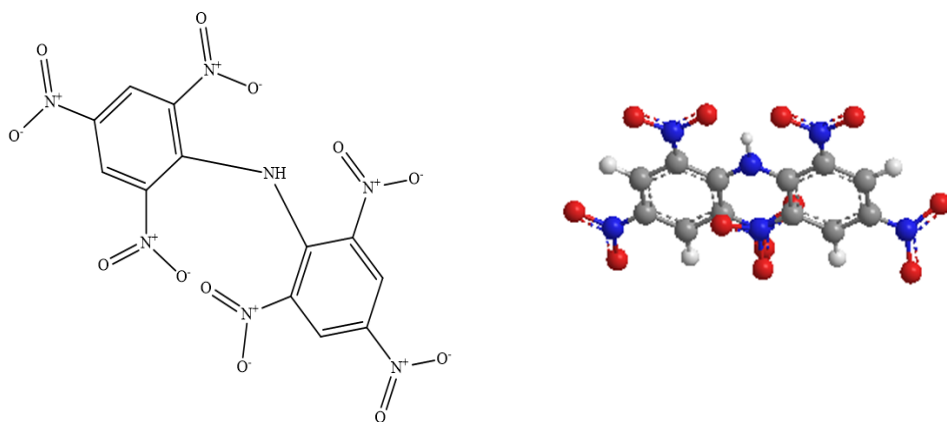


Рис.2. Структура модели фрагмента отвердителя ПЭПА (бис(2,4,6-тринитрофенил)амин).

В качестве пластификатора использовали трихлорэтилфосфат (ТХЭФ)

(ТУ 6-05-1611-78). Молекулярная масса ТХЭФ – 285,49; внешний вид – низковязкая прозрачная маслянистая жидкость; химическая формула – $C_6H_{12}Cl_3O_4P$ (рис.3). ТХЭФ (трис- (2-моноклоретил) фосфат) – полный эфир ортофосфорной кислоты и этилен хлоргидрина, эффективный антипирен, значительно улучшает противопожарные свойства материалов. ТХЭФ образует однородную физическую смесь с полимерами и не вступает с ними в химическую реакцию, что усиливает огнезащитный эффект. Присутствие атомов хлора в составе трихлорэтилфосфата не уменьшает его совместимость с полимерами. При введении ТХЭФ в полимерную композицию получают самозатухающийся материал, горение которого быстро прекращается после нивелирования действия открытого пламени.

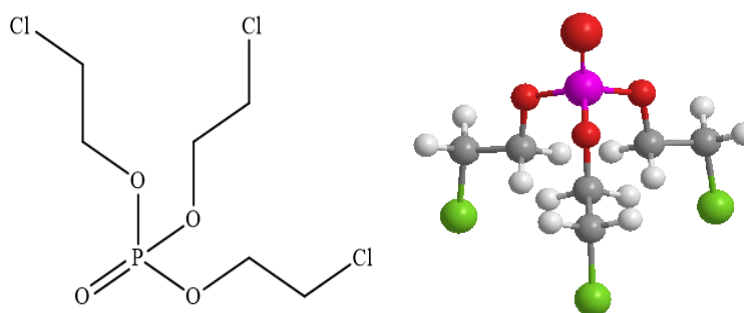


Рис.3. Структура модели фрагмента пластификатора ТХЭФ (трис-(2-моноклоретил) фосфат).

В качестве наполнителей (зернистостью 5...10 мкм) для экспериментальных исследований использованы: совелитовый порошок (ТУ 36-131-83), карбонат кальция (ГОСТ 4530-76), дихлоризоцианурат натрия (CAS Number: 2893-78-9). Совелитовый порошок (СП) состоит из смеси солей углекислого магния ($MgCO_3$) и углекислого кальция ($CaCO_3$) с асбестом ($MgSiO_3$) (рис.4). Средняя плотность порошка не превышает 350 кг/м^3 . Совелитовые изделия применяют для тепловой изоляции оборудования и трубопроводов, эксплуатирующихся при температуре, не превышающей 500°C . Теплоизоляционные совелитовые изделия изготавливают путем прессования и сушки массы, полученной смешиванием доломита (горная порода $CaCO_3$, $MgCO_3$) с асбестом марок П-5-50 и П-6-40, которые вводят в количестве 15 % от массы доломита.

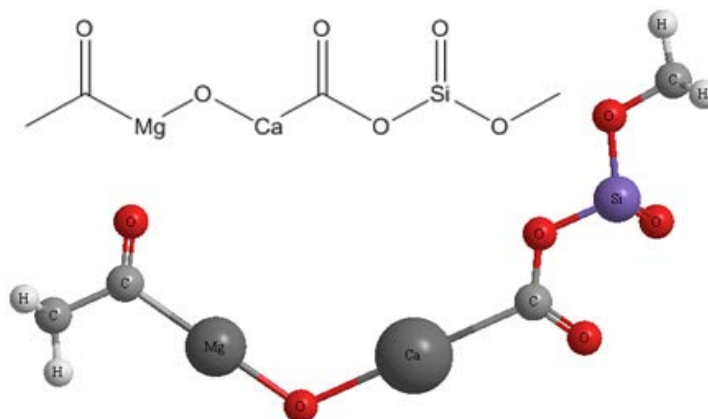


Рис.4. Структура модели фрагмента СП (((метокси(оксо)ситил)окси)карбонил)кальций ацетилмагниевого оксид).

В состав совелитового порошка входит доломитовая известь и хризотилловый асбест. Совелитовый порошок является негорючим веществом, который не воспламеняется и не поддается гниению, а также не содержит коррозионных агентов. Совелитовый порошок сохраняет теплоизоляционные свойства в течение многих лет (единственным условием является исключение контакта СП с атмосферным воздухом).

Карбонат кальция (КК) в качестве основного ингредиента содержит карбонат кальция – 99,7 % (рис.5). Благодаря высокой термостойкости КК достаточно часто используют в виде антипирена. Введение в материалы КК обеспечивает повышение показателей их ударной вязкости, прочности на изгиб, жесткости и уменьшение хрупкости.

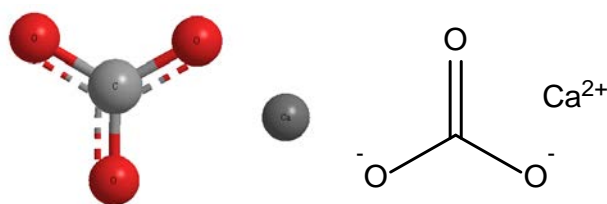


Рис.5. Структура модели фрагмента КК.

Натриевая соль дихлоризоциануровой кислоты или дихлоризоцианурат натрия (ДХЦК) характеризуется следующим элементарным составом: С – 16,38 %, Cl – 32,24 %, N – 19,1 %, Na – 10,45 %, O – 21,82 %. Химическая формула – C₃Cl₂N₃O₃Na (рис.6). ДХЦК – негорючий, взрывобезопасный, совместимый с анионными поверхностно активными веществами (ПАВ), амфотерными и неионогенными веществами, солями щелочных металлов, неорганическими и органическими кислотами.

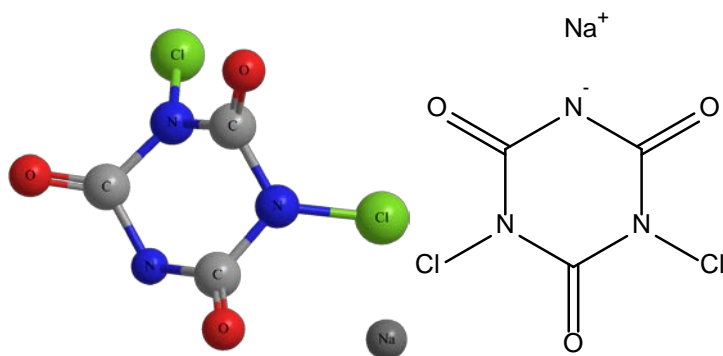


Рис.6. Структура модели фрагмента ДХЦК (натрий 3,5-дихлор-2,4,6-триоксо-1,3,5-триазин-1-иде).

Сшивали КМ, вводя отвердитель полиэтиленполиамин (ПЕПА) и трихлорэтилфосфат (ТХЭФ) в композицию при стехиометрическом соотношении компонентов, масс.ч.: ЭД-20 : ПЕПА : ТХЭФ – 100 : 10 : 10. Содержание наполнителей изменяли в пределах $q = 10...60$ масс.ч.

Эпоксидный КМ формировали по следующей технологии: дозирование компонентов, гидродинамическое совмещение пластификатора и эпоксидной диановой смолы ЭД-20 до получения однородной смеси и последующего полного растворения добавки в течение времени $\tau = 2 \pm 0,1$ мин при комнатной температуре $T = 298 \pm 2$ К, введение наполнителя, ультразвуковая обработка

композиции в течение времени $\tau = 2 \pm 0,1$ мин, введение отвердителя ПЕПА и гидродинамическое совмещение компонентов в течение времени $\tau = 2 \pm 0,1$ мин, отверждение композиции. Отверждение КМ проводили по экспериментально установленному режиму: формирование образцов и их выдержка в течение времени $\tau = 12 \pm 0,1$ мин при температуре $T = 298 \pm 2$ К, нагрев со скоростью $v = 3$ К/мин до температуры сшивания $T = 413 \pm 2$ К, выдержка образцов при данной температуре в течение времени $t = 2,0 \pm 0,05$ ч, медленное охлаждение до температуры $T = 298 \pm 2$ К. В целях стабилизации структурных процессов в матрице образцы выдерживали в течение времени $t = 24$ ч на воздухе при температуре $T = 298 \pm 2$ К с последующим проведением экспериментальных исследований.

В работе исследовали теплофизические свойства КМ, а именно: теплостойкость по Мартенсу, термический коэффициент линейного расширения.

Теплостойкость по Мартенсу КМ определяли согласно ГОСТ 21341-75. Методика исследования заключается в определении температуры, при которой исследуемый образец нагревали со скоростью $v = 3$ К/мин под действием постоянно изгибающей нагрузки $F = 5 \pm 0,5$ МПа, в результате чего он деформируется на заданную величину ($h = 6$ мм).

Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) материалов рассчитывали по кривой зависимости относительной деформации от температуры, аппроксимируя эту зависимость экспоненциальной функцией. Относительную деформацию определяли по изменению длины образца при повышении температуры в стационарных условиях (ГОСТ 15173-70). Размеры образцов для исследования: $65 \times 7 \times 7$ мм, непараллельность шлифованных торцов составляла не более 0,02 мм. Перед исследованием измеряли длину образца с точностью до $\pm 0,01$ мм. Скорость подъема температуры составляла $v = 2$ К/мин.

Отклонение значений при исследовании показателей теплофизических свойств КМ (теплостойкость по Мартенсу, ТКЛР) составляло 4...6 % от номинального.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Исследование теплостойкости эпоксидных композитов.

Как указано выше, значительное внимание уделяют динамике свойств КМ, которые работают в разных диапазонах температур. Поэтому предварительно исследовали теплостойкость по Мартенсу КМ, наполненных мелкозернистыми частицами СП, КК, ДХЦК в температурном диапазоне $\Delta T = 273...373$ К.

Экспериментально установлено, что теплостойкость эпоксидной матрицы (ЭД-20 – 100 масс.ч. + ПЕПА – 10 масс.ч. + ТХЭФ – 10 масс.ч.) составляет – $T = 355$ К (рис.7). Введение в связующее частиц СП в количестве $q = 10...20$ масс.ч. способствует увеличению теплостойкости по Мартенсу, при этом максимальное значение теплостойкости наблюдали для КМ с содержанием наполнителя $q = 20$ масс.ч (рис.7, кривая 1). Такой материал отличается теплостойкостью, которая составляет $T = 362$ К. Считали, что за счет влияния поверхности частиц наполнителя при оптимальном содержании интенсивно происходят процессы межфазного физико-химического взаимодействия при сшивании композита, что приводит к улучшению его когезионной прочности и, как следствие, теплостойкости. Введение добавки

при содержании $q = 30$ масс.ч. способствует незначительному уменьшению теплостойкости по Мартенсу до $T = 358$ К. При этом следует заметить – значение теплостойкости данного КМ является большим ($T = 358$ К) от теплостойкости матрицы ($T = 355$ К), что, возможно, позволит, после проведения корреляционного анализа теплофизических и физико-механических свойств композитов, формировать материалы различного функционального назначения. Введение частиц СП при содержании $q = 40...60$ масс.ч. приводит к монотонному уменьшению показателей теплостойкости КМ, при этом их значение составляет – $T = 349...354$ К. Считали, что ухудшение теплофизических свойств свидетельствует о неполном смачивании наполнителя на этапе формирования КМ (в присутствии значительного количества СП), в результате чего формируются агломераты частиц, которые являются концентраторами напряжений, в процессе полимеризации материалов.

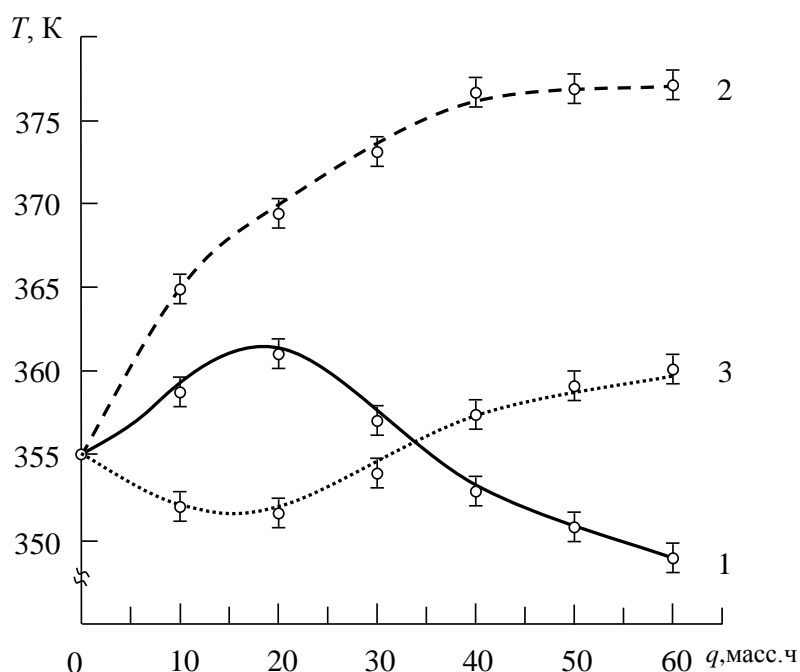


Рис.7. Зависимость теплостойкости по Мартенсу (T) от содержания мелкозернистых наполнителей: 1 – совелитовый порошок (СП), 2 – карбонат кальция (КК), 3 – дихлороизоцианурат натрия (ДХЦК).

Относительно влияния содержания КК на теплостойкость КМ следует констатировать следующее. Введение наполнителя КК при содержании $q = 10...30$ масс.ч. приводит к монотонному росту теплостойкости с $T = 355$ К (для пластифицированной эпоксидной матрицы) до $T = 365...374$ К (рис.7, кривая 2). Анализ кривой зависимости теплостойкости от содержания частиц КК доказывает, что максимальное значение устойчивости КМ в условиях воздействия теплового поля ($T = 376$ К) наблюдали при введении добавки в количестве $q = 40...60$ масс.ч. В данном случае следует рассматривать несколько иной механизм взаимодействия частиц наполнителя со связующим при формировании КМ. Несмотря на значительное содержание наполнителя, частицы которого при данном содержании могут выступать как концентраторы напряжений, происходит улучшение теплофизических свойств КМ. Считали, что механизм повышения теплостойкости при содержании КК в количестве $q = 40...60$ масс.ч. заключается

в активности частиц к физико-химическому взаимодействию на границе раздела фаз «полимер - наполнитель». Т.е., на этапе формирования композиций частицы КК активно взаимодействуют с пластифицированным эпоксидным связующим за счет энергии адсорбции. При полимеризации такое межфазное взаимодействие способствует перераспределению межмолекулярных связей в композиционной системе «олигомер - пластификатор - наполнитель - отвердитель» и способствует образованию значительного количества физико-химических связей в структурной сетке КМ. В результате улучшаются теплофизические свойства композитов. В дальнейшем увеличение содержания частиц КК с целью повышения теплостойкости КМ считали нецелесообразным, так как в этом случае существенно ухудшаются физико-механические свойства материалов

Аналогично исследовали динамику теплостойкости пластифицированных эпоксикомпозитов в зависимости от содержания частиц ДХЦК. Установлено, что введение наполнителя ДХЦК в количестве $q = 10 \dots 30$ масс.ч. приводит к уменьшению теплостойкости композитов с $T = 355$ К (для пластифицированной эпоксидной матрицы) до $T = 353 \dots 354$ К (рис.7, кривая 3). Считали, что такие отклонения значений теплостойкости ($\Delta T = \pm 2$ К) от теплостойкости матрицы являются допустимыми, поскольку находятся в пределах погрешности эксперимента. Дальнейшее введение в связующее частиц ДХЦК при большем содержании приводит к монотонному повышению показателей теплостойкости композитов. Так, при содержании ДХЦК $q = 40 \dots 60$ масс.ч. формируются КМ с теплостойкостью в пределах $T = 356 \dots 360$ К. Как отмечали ранее (при анализе влияния частиц КК на теплостойкость КМ), увеличение количества ДХЦК за пределы критического содержания нецелесообразно, поскольку частицы наполнителя выступают концентраторами напряжений в полимере, в результате чего существенно ухудшаются физико-механические свойства разработанных материалов.

Таким образом, анализ результатов исследования теплостойкости по Мартенсу композитов с наполнителями различной физической природы дает возможность констатировать, что среди разработанных материалов улучшенными теплофизическими свойствами отмечается КМ, наполненный частицами КК. Теплостойкость такого материала является наивысшей и составляет $T = 376$ К при введении частиц при содержании $q = 40 \dots 60$ масс.ч. При этом важным является стабильность значений теплостойкости композитов при их наполнении частицами КК в пределах $q = 40 \dots 60$ масс.ч. Это позволяет в широких пределах оптимизировать содержание наполнителя (с учетом физико-механических свойств КМ) при формировании изделий или защитных покрытий, исходя из конкретных условий эксплуатации разработанных материалов.

2.2. Исследование термического коэффициента линейного расширения материалов.

Для детального анализа процессов структурообразования и, соответственно, анализа поведения композитов в диапазоне температур $\Delta T = 303 \dots 473$ К исследовали термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) материалов. На основе дилатометрических кривых (рис.8-10) зависимости деформации от температуры рассчитывали ТКЛР КМ в различных диапазонах температур

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \frac{\Delta l}{\Delta T},$$

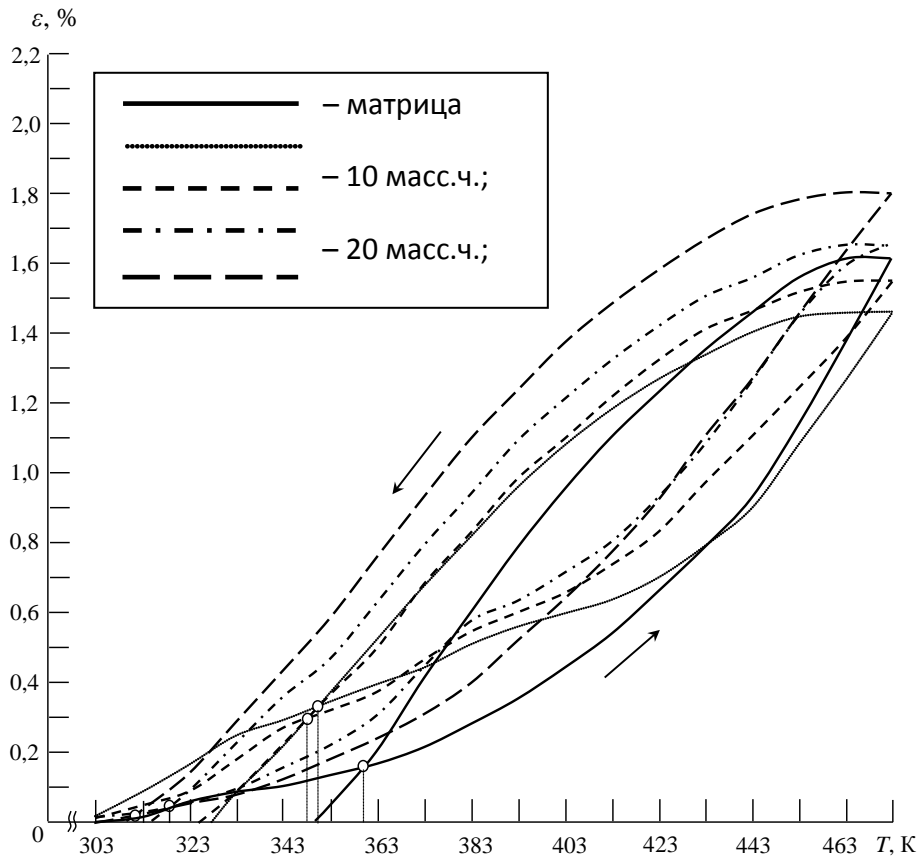


Рис.8. Дилатометрические кривые эпоксидной матрицы и КМ с частицами СП.

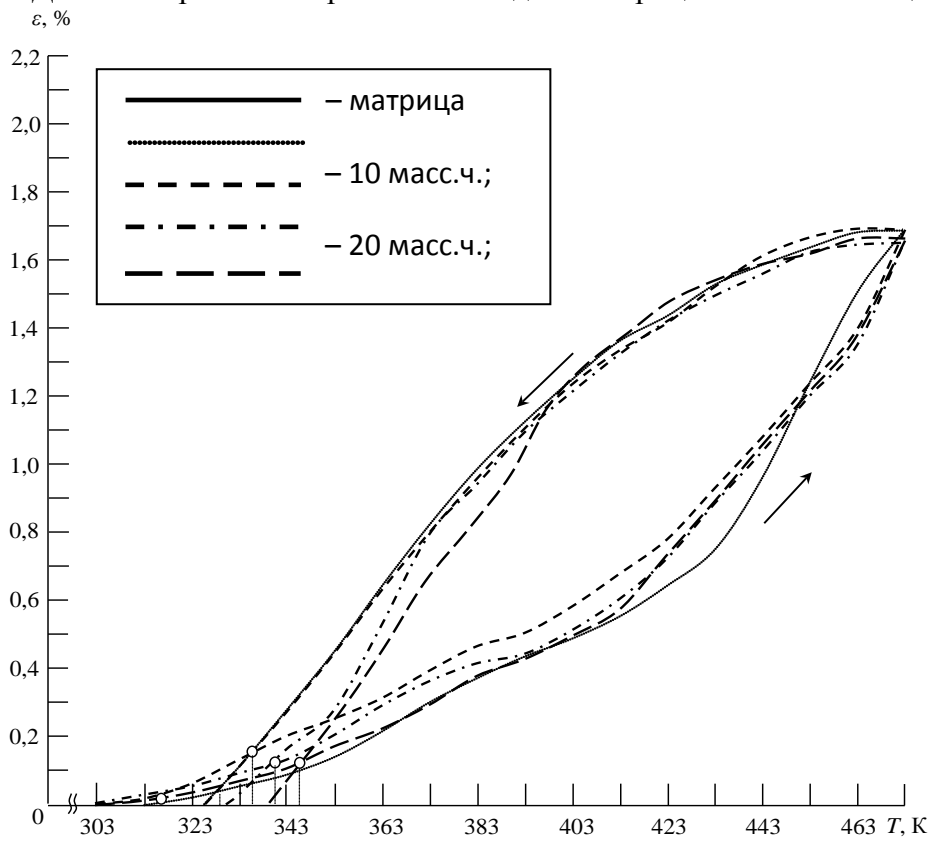


Рис.9. Дилатометрические кривые эпоксидной матрицы и КМ с частицами КК.

где Δl – приращение длины в границах интервала температур, мм; $\Delta T = T_2 - T_1$ – приращение температуры от T_1 к T_2 , К; T_1, T_2 – нижняя и верхняя границы интервала температур, К; l_0 – длина образца при температуре $T = 296 \pm 2$ К, мм.

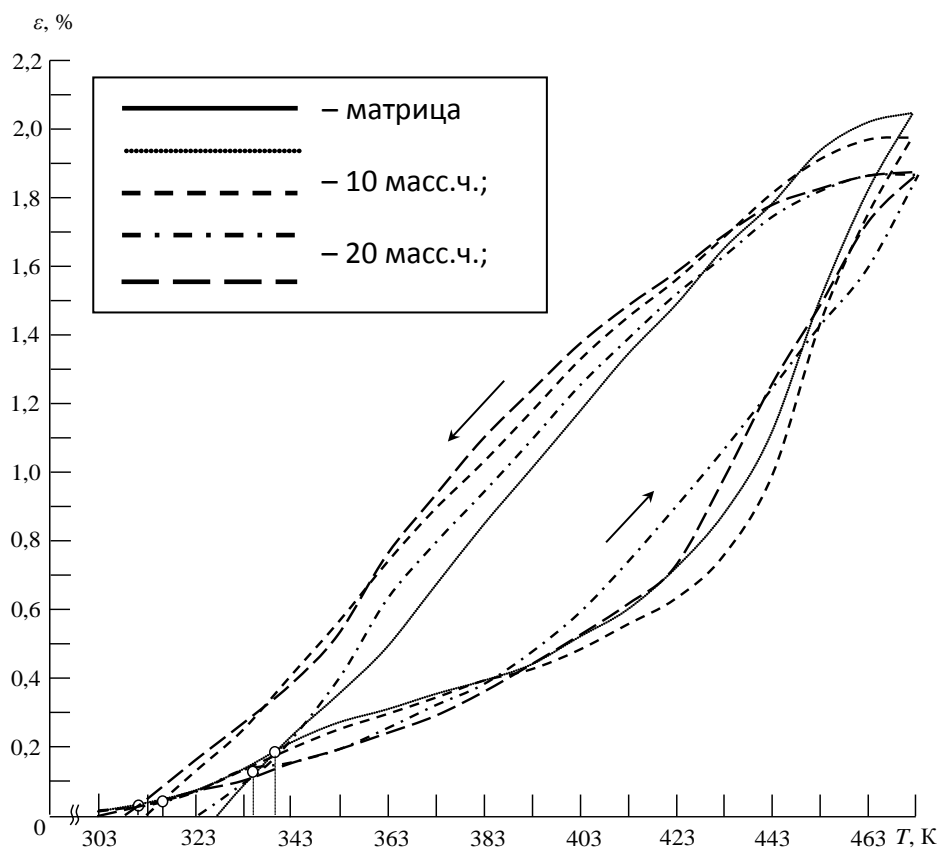


Рис.10. Дилатометрические кривые эпоксидной матрицы и КМ с частицами ДХЦК.

Предварительно проводили исследование ТКЛР КМ, наполненных частицами СП. Результаты расчета ТКЛР в заранее заданных температурных диапазонах приведены в таблице 1. Установлено, что на разных температурных участках исследования ТКЛР материалов увеличивается с увеличением температуры.

Показано (табл.1), что наименьшим показателем ТКЛР ($\alpha = 2,42 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) в области линейного расширения $\Delta T = 303...323$ К отличается КМ с содержанием частиц СП – $q = 60$ масс.ч. В температурном диапазоне $\Delta T = 303...373$ К наименьшим значением ТКЛР ($\alpha = 4,49 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) также характеризуется КМ с содержанием частиц СП – $q = 60$ масс.ч. То есть, можно предположить, что максимальное количество наполнителя в температурных диапазонах $\Delta T = 303...323$ К и $\Delta T = 303...373$ К, ограничивает подвижность макроцепи и сегментов компонентов системы «эпоксидный олигомер - пластификатор - отвердитель». Однако, интересны с научной и практической точки зрения результаты исследования ТКЛР разработанных материалов при повышенных температурах. Установлено (табл.1), что в температурном диапазоне $\Delta T = 303...473$ К наименьшим значением ТКЛР ($\alpha = 9,12 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) характеризуется КМ, наполненный частицами СП при содержании $q = 20$ масс.ч. Считали, что улучшенные свойства такого материала обусловлены высокой

степенью сшивания полимера и значительным количеством гель-фракции в КМ в результате введения в связующее наполнителя при критическом содержании.

Таблица 1.

Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) КМ с частицами мелкодисперсных наполнителей (СП, КК и ДХЦК) при различных температурных диапазонах испытаний.

Содержание наполнителя, q , масс.ч.		Термический коэффициент линейного расширения, $\alpha \times 10^{-5}, \text{K}^{-1}$				
		Температурные диапазоны испытаний, $\Delta T, \text{K}$				
		303...323	303...373	303...423	303...473	
Матрица	0	3,94	3,04	5,51	9,54	
Наполнители мелкодисперсные	СП	10	4,91	4,91	5,80	9,57
		20	4,72	6,64	6,96	9,12
		40	3,15	6,30	7,74	9,73
		60	2,42	4,49	7,65	10,6
	КК	10	1,61	4,24	5,35	9,82
		20	3,14	5,62	6,49	9,84
		40	2,36	5,17	6,02	9,82
		60	1,59	4,22	6,08	9,80
	ДХЦК	10	3,63	4,95	4,77	12,0
		20	3,52	4,92	4,56	11,6
		40	3,57	4,54	3,84	11,0
		60	3,55	4,06	5,99	11,2

Исследование поведения КМ, наполненных частицами КК в области линейного расширения $\Delta T = 303...323 \text{ K}$ позволяет утверждать, что наименьшим значением ТКЛР характеризуется материал с содержанием частиц $q = 60$ масс.ч (табл.1). При этом значение ТКЛР такого композита составляет $\alpha = 1,59 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Аналогично при исследовании поведения разработанных материалов в температурной области $\Delta T = 303...373 \text{ K}$ также наблюдали наименьшее значение ТКЛР ($\alpha = 4,22 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) в КМ с содержанием частиц КК $q = 60$ масс.ч. Как указано ранее, особое внимание уделяют поведению КМ при более высоких температурах. Установлено, что наименьшим значением термического коэффициента линейного расширения ($\alpha = 9,80 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) в температурной области $\Delta T = 303...473 \text{ K}$ характеризуются материалы с содержанием КК $q = 60$ масс.ч. Следует заметить, что значение ТКЛР композитов отличаются незначительно (разница ТКЛР в данном температурном диапазоне составляет $\alpha = 0,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). Это позволяет утверждать, что частицы наполнителя при таком содержании ограничивают подвижность макроцепи и сегментов компонентов системы «эпоксидный олигомер - пластификатор - отвердитель» в результате сложившейся структуры полимера с максимально уплотненной пространственной сеткой.

В дальнейшем исследовали ТКЛР композитов, наполненных частицами дихлорцианурата натрия (рис.10, табл.1). Следует отметить, что наименьшими показателями ТКЛР ($\alpha = (3,52...3,57) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) в области линейного расширения при $\Delta T = 303...323 \text{ K}$ характеризуются КМ с содержанием частиц ДХЦК $q = 20...60$ масс.ч. Анализ ТКЛР в температурной области $\Delta T = 303...373 \text{ K}$ показывает, что улучшенными свойствами характеризуются КМ с содержанием

частиц ДХЦК $q = 40...60$ масс.ч. В области температур $\Delta T = 303...473$ К также установлено наименьший ТКЛР ($\alpha = (11,0...11,2) \times 10^{-5} \text{ К}^{-1}$) для КМ с частицами ДХЦК при содержании $q = 40...60$ масс.ч. Можно утверждать, что при формировании КМ с частицами ДХЦК целесообразно вводить наполнитель именно при таком содержании, поскольку результаты исследования теплостойкости по Мартенсу и ТКЛР коррелируют.

Таким образом, экспериментально доказано, что наименьшие значения термического коэффициента линейного расширения в области исследуемых температур наблюдали для эпоксикомпозитов с частицами КК. Т.е., разработанные материалы за счет максимально уплотненной пространственной сетки характеризуются способностью сопротивляться объемному и линейному деформированию под воздействием температуры. В то же время, наибольшие значения ТКЛР в исследуемых диапазонах температур наблюдали для КМ с частицами ДХЦК. Считали, что это косвенно свидетельствует о большем количестве золь-фракции в КМ. Последнее дает возможность утверждать – такие материалы нецелесообразно использовать для улучшения теплофизических свойств эпоксидных композитов на основе пластифицированной ТХЭФ матрицы.

2.3. Расчет температуры стеклования и усадки эпоксидных композитов.

Важным релаксационным переходом в эпоксикомпозитах является температура стеклования (T_c), характеризующая подвижность независимых кинетических элементов (макромолекул и сегментов) эпоксидного пластифицированного связующего. Поэтому на следующем этапе исследовали температуру стеклования и относительную усадку при сшивании разработанных КМ.

Установлено (табл.2, рис.8-10), что наибольшей температурой стеклования характеризуются КМ с частицами СП ($q = 10...20$ масс.ч.) – $T_c = 347...350$ К и КМ с частицами КК ($q = 60$ масс.ч.) – $T_c = 347$ К.

Таблица 2.

Температура стеклования и относительная усадка эпоксидных композитов от содержания наполнителей.

Содержание наполнителя, q , масс.ч.		Температура стеклования, T_c , К	Относительная усадка, ε , %	
Матрица		0	360	0,55
Наполнители мелкозернистые	Совелитовый порошок (СП)	10	350	0,28
		20	347	0,19
		40	319	0,10
		60	311	0,08
	Карбонат кальция (КК)	10	329	0,46
		20	336	0,44
		40	340	0,44
		60	347	0,35
	Дихлорцианурат натрия (ДХЦК)	10	340	0,34
		20	336	0,17
		40	334	0,18
		60	310	0,18

Незначительная разница в показателях температуры стеклования ($\Delta T_c = 3 \text{ К}$) композитов с разными по физической природе наполнителями косвенно свидетельствует об одинаковом механизме протекания релаксационных процессов в них, который характеризуется одинаковой скоростью перехода систем из неравновесного в равновесное состояние.

Дополнительное исследование показателей относительной усадки позволяет утверждать, что последняя для исследуемых композитов не превышала 1% (табл.2). При этом следует заметить, что относительная усадка КМ на 40...50% меньше усадки матрицы. Это дает возможность наносить разработанные материалы в виде покрытий равномерным слоем на длинномерные поверхности сложного профиля. Равномерность нанесенного защитного покрытия является важным фактором при эксплуатации изделий, предупреждает возможность его отслоения и образования подпленочной коррозии.

ВЫВОДЫ

По результатам испытаний теплофизических свойств эпоксикомпозитов с использованием метода дифференциально-термического анализа можно констатировать следующее.

1. Для формирования композитов с улучшенными теплофизическими свойствами рекомендуется вводить в пластифицированное эпоксидное связующее (эпоксидная дианова смола (ЭД-20) – 100 масс.ч. + отвердитель (ПЕПА) – 10 масс.ч. + пластификатор трихлорэтилфосфат (ТХЭФ) – 10 масс.ч.) частицы углеродного кальция при содержании $q = 60$ масс.ч. Для такого композита установлены максимальные значения теплостойкости среди всех исследуемых материалов – $T = 376 \text{ К}$. В то же время следует заметить, что с экономической точки зрения целесообразно также вводить частицы совелитового порошка при содержании $q = 20$ масс.ч., поскольку при таком наполнении наблюдали повышение значений теплостойкости по Мартенсу с $T = 355 \text{ К}$ (для пластифицированной эпоксидной матрицы) до $T = 362 \text{ К}$.

2. Исследовано поведение разработанных композитов под влиянием теплового поля в различных диапазонах температур. Установлено, что наименьшим термическим коэффициентом линейного расширения ($\alpha = 9,12 \times 10^{-5} \text{ К}^{-1}$) в диапазоне температур $\Delta T = 303...473 \text{ К}$ отличается композит с частицами совелитового порошка при содержании $q = 20$ масс.ч.

В то же время доказано, что в диапазоне исследуемых температур целесообразно использовать композиты с содержанием частиц углеродного кальция в количестве $q = 60$ масс.ч. Композиты, наполненные частицами углеродного кальция, характеризуются наименьшим значением термического коэффициента линейного расширения в комплексе: в области линейного расширения $\Delta T = 303...323 \text{ К}$ термический коэффициент линейного расширения составляет $\alpha = 1,59 \times 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, в диапазоне температур $\Delta T = 303...373 \text{ К}$ – $\alpha = 4,22 \times 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, а в диапазоне температур $\Delta T = 303...473 \text{ К}$ – $\alpha = 9,80 \times 10^{-5} \text{ К}^{-1}$. Т.е. показано, что такие материалы характеризуются максимальной способностью сопротивляться деформированию в условиях воздействия переменных температур.

3. Установлено, что наибольшей температурой стеклования характеризуются композиты с частицами совелитового порошка ($q = 10...20$ масс.ч.) – $T_c = 347...350 \text{ К}$ и материалы с частицами углеродного

кальция ($q = 60$ масс.ч.) – $T_c = 347$ К. Незначительная разница в показателях температуры стеклования ($\Delta T_c = 3$ К) композитов с разными по физической природе наполнителями косвенно свидетельствует об одинаковом механизме протекания релаксационных процессов в них, который характеризуется одинаковой скоростью перехода систем с неравновесного в равновесное состояние. Дополнительное исследование показателей усадки позволяет утверждать, что последняя для исследуемых композитов не превышала 1%. При этом следует заметить, что усадка КМ на 40...50% меньше от усадки матрицы. Это дает возможность наносить разработанные материалы в виде покрытий равномерным слоем на длинномерные поверхности сложного профиля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brooker R.D., Kinloch A.J., Taylor A.C. *The morphology and fracture properties of thermoplastic-toughened epoxy polymers* // J. of Adhesion. – 2010. – Vol.86. – P.726-741.
2. Prabhu T.N., Demappa T., Harish V. *Thermal degradation of HDPE short fibers reinforced epoxy composites* // OSR J. of Applied Chemistry (IOSRJAC). – 2012. – Vol.2. – Iss.1. – P.39-44.
3. Букетов А.В., Браило Н.В., Сапронов О.О., Яцюк В.Н. *Исследование влияния модификатора 2-метил-2-тиоцианато-3-(4-тиоцианатофенил)пропиоамида на структуру и свойства эпоксидной матрицы* // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2014. – Т.20. – №4. – С.164-172.
4. Jung-il K., Kang P.H., Nho Y.C. *Positive temperature coefficient behavior of polymer composites having a high melting temperature* // J. Appl. Polym. Sci. – 2004. – Vol.92. – Iss.1. – P.394-401.
5. Buketov A.V., Saponov O.O., Brailo M.V. *Investigation of the physico-mechanical and thermophysical properties of epoxy composites with a two-component bidisperse filler* // Strength of Materials. – 2014. – Vol.46. – N5. – P.717-721.
6. Buketov A.V., Saponov O.O., Aleksenko V.L. *Epoxy nanocomposites*. – Kherson: KSMA, 2015. – 184 p.
7. Яновский Ю.Г., Никитина Е.А., Никитин С.М., Карнет Ю.Н. *Оценки усиления при наполнении эпоксидных связующих наноразмерными частицами различной природы. Компьютерные прогнозы* // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2014. – Т.20. – №1. – С.32-57.
8. Яновский Ю.Г., Никитина Е.А., Никитин С.М., Карнет Ю.Н. *Квантово-механическое моделирование взаимодействий в межфазных слоях наномодифицированных клеевых композиций* // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2014. – Т.20. – №4. – С.675-685.
9. Cambridgesoft–ChemBioOffice Ultra, ver. 12.0 <http://www.cambridgesoft.com/software/chembiooffice>.

REFERENCES

1. Brooker R.D., Kinloch A.J., Taylor A.C. *The morphology and fracture properties of thermoplastic-toughened epoxy polymers*. J. of Adhesion, 2010, Vol.86, Pp.726-741.
2. Prabhu T.N., Demappa T., Harish V. *Thermal degradation of HDPE short fibers reinforced epoxy composites*. OSR J. of Applied Chemistry (IOSRJAC), 2012, Vol.2, Iss.1, Pp.39-44.

3. Buketov A.V., Brailo N.V., Sapronov O.O., Yatsyuk V.N. *Issledovanie vliyaniya modifikatora 2-metil-2-tiotsianato-3-(4-tiotsianatofenil)propioamida na strukturu i svoystva epoksidnoy matritsy [Investigation of the effect of 2-methyl-2-thiocyanato-3-(4-thiocyanatofenil) propioamide on the structure and properties of the epoxy matrix]*. Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruktсии, 2014, Vol.20, No.4, Pp.164-172.
4. Jung-il K., Kang P.H., Nho Y.C. *Positive temperature coefficient behavior of polymer composites having a high melting temperature*. J. Appl. Polym. Sci., 2004, Vol.92, Iss.1, Pp.394-401.
5. Buketov A.V., Sapronov O.O., Brailo M.V. *Investigation of the physico-mechanical and thermophysical properties of epoxy composites with a two-component bidisperse filler*. Strength of Materials, 2014, Vol.46, No.5, Pp.717-721.
6. Buketov A.V., Sapronov O.O., Aleksenko V.L. *Epoxy nanocomposites*. Kherson: KSMA, 2015. – 184 p.
7. Yanovsky Iu.G., Nikitina E.A., Nikitin S.M., Karnet Yu.N. *Otsenki usileniia pri napolnenii epoksidnykh sviazuiushchikh nanorazmernymi chastitsami razlichnoi prirody. Komp'uternye prognozy [Estimates gain when filled epoxy binder nanoparticles of different nature. Computer forecasts]*. Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruktсии, 2014, Vol.20, No.1, Pp.32-57.
8. Yanovsky Yu.G., Nikitina E.A., Nikitin S.M., Karnet Yu.N. *Kvantovo-mekhanicheskoe modelirovanie vzaimodeistvii v mezhfaznykh sloiakh nanomodifitsirovannykh kleevykh kompozitsii [Quantum-mechanical modeling of interactions in the interphase layers of nano-modified adhesive compositions]*. Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruktсии, 2014, Vol.20, No.4, Pp.675-685.
9. Cambridgesoft–ChemBioOffice Ultra, ver. 12.0 <http://www.cambridgesoft.com/software/chembiooffice>.

Поступила в редакцию 7 декабря 2015 года

Сведения об авторах:

Букетов Андрей Викторович – д.т.н., проф., зав. каф., Кафедра эксплуатации судовых энергетических установок и общинженерной подготовки, Херсонская государственная морская академия, г. Херсон, Украина; e-mail: buketov@tstu.edu.ua

Сапронов Александр Александрович – к.т.н., ст. преп., Кафедра эксплуатации судовых энергетических установок и общинженерной подготовки, Херсонская государственная морская академия, г. Херсон, Украина; e-mail: sapronov.a2012@yandex.ru

Акимов Александр Викторович – ст. преп., Кафедра эксплуатации судовых энергетических установок и общинженерной подготовки, Херсонская государственная морская академия, г. Херсон, Украина; e-mail: akimoffsasha@hotmail.com

Брайло Николай Владимирович – к.т.н., ст. преп., Кафедра эксплуатации судовых энергетических установок и общинженерной подготовки, Херсонская государственная морская академия, г. Херсон, Украина; e-mail: mv-brailo@yandex.ua

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