

УДК 641.16

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ И СИЛИКАТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

И. И. ЗЛОТНИКОВ, О. И. ПРОНЕВИЧ, А. И. КРАВЧЕНКО

Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого», Республика Беларусь

И. В. ЗАХАРОВ

Павлодарский государственный университет имени С. Торайгырова, Республика Казахстан

Изучены перспективы использования промышленных отходов – молотого пеностекла и алюмосиликатных ценосфер в качестве наполнителей эпоксидной смолы с целью получения новых полимерных композиционных материалов. Установлено, что введение указанных наполнителей в эпоксидную смолу позволяет получать композиционные материалы с высокой механической прочностью, теплоустойчивостью и адгезией к различным материалам. Данные материалы могут использоваться в строительстве для защиты бетонных и металлических конструкций от атмосферного воздействия, а также для восстановления изношенных деталей узлов трения.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, эпоксидные смолы, силикатные наполнители, адгезия, механическая прочность.

RESEARCH ON MECHANICAL AND ADHESIVE PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON EPOXY RESIN AND SILICATE FILLERS

I. I. ZLOTNIKOV, O. I. PRONEVICH, A. I. KRAVCHENKO

Educational Institution “Sukhoi State Technical University of Gomel”, the Republic of Belarus

I. V. ZAKHAROV

S. Toraighyrov Pavlodar State University, the Republic of Kazakhstan

The prospects of using industrial waste such as ground foam glass and aluminosilicate cenospheres as fillers for epoxy resin have been studied to obtain new polymer composite materials. It has been found that the loading of these fillers into the epoxy resin allows to obtain composite materials with high mechanical strength, heat resistance and adhesion to various materials. These materials can be used in construction to protect concrete and metal structures from weather impact and restore worn friction unit parts.

Keywords: polymer composite materials, epoxy resins, silicate fillers, adhesion, mechanical strength.

Введение

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко применяются в качестве конструкционных материалов в различных отраслях техники и промышленности, часто вытесняя цветные металлы, чугун и сталь. Очень часто при разработке ПКМ в качестве связующего используют эпоксидные смолы (ЭС).

В отвержденном состоянии они обладают комплексом очень ценных технических свойств: механической прочностью, химической стойкостью, высокой адгезией к материалам самой различной природы (металлам, бетону, стеклу, камню, дереву, пластмассам и др.), эластичностью при использовании пластификаторов, высокими диэлектрическими показателями, достаточно высокой термо- и теплостойкостью, небольшой усадкой в процессе отверждения, что гарантирует низкий уровень внутренних напряжений. Комплекс высоких свойств ПКМ обеспечивается использованием различных, чаще всего минеральных наполнителей. ЭС допускают высокую степень наполнения (до 50 %) различными дисперсными, волокнистыми и тканевыми наполнителями (кварц, стекло, стекловолокно, стекло- и углеродная ткань, тальк, асбест и др.) с приобретением высоких эксплуатационных свойств. При этом свойства эпоксидных композиционных материалов во многом определяются физико-химическими процессами на границе «связующее – наполнитель», которые, в свою очередь, зависят от строения, физической природы и химической активности поверхности армирующей фазы [1]–[4].

Кроме физико-механических и эксплуатационных показателей, важным фактором успешного применения ПКМ, в том числе и на основе ЭС, являются их экономические показатели, определяющиеся, в первую очередь, стоимостью и дефицитностью применяемых наполнителей. В этом плане перспективным становится использование в качестве наполнителей ЭС отходов различных производств.

В связи с вышеуказанным целью данных исследований – изучение влияния некоторых силикатных наполнителей различного происхождения, состава и морфологии на свойства ПКМ на основе ЭС.

Объекты и методы исследования

В качестве связующего при изготовлении образцов ПКМ был выбран эпоксидный диановый олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 10587–84). Для отверждения эпоксидных композиций использовали полиэтиленполиамин (ПЭПА) $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$ (ТУ 2413-357-00203447–99), что позволяет проводить отверждение при комнатных температурах. Отвердитель вводили при объемном соотношении ПЭПА : ЭС = 1 : 10. В качестве наполнителей использовали следующие компоненты.

1. Молотое пеностекло производства ОАО «Гомельстекло». В результате помола отходов пеностекла, образующихся при обрезке блоков из пеностекла, был получен чешуйчатый наполнитель с размером частиц 60–300 мкм (рис. 1, а). Химический состав пеностекла совпадает с химическим составом обычного стекла (оконного) и включает в себя оксиды кремния (не менее 70 %), кальция, натрия, магния, алюминия.

2. Алумосиликатные микросферы (ценосферы), которые являются компонентом зольных отходов, образующихся при сжигании каменного угля [5]. В данной работе использовали ценосферы Экибастузской ГРЭС (рис. 1, б) со следующими основными свойствами: насыпная плотность – 410 кг/м³; истинная плотность – 780 кг/м³; диаметр микросфер (95 % объема) – 60–280 мкм.

3. Модифицированный кремнезем состава $Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$, полученный на стадии образования кремнезоля из водного раствора силиката натрия (золь-гель переход), в который вводили водный раствор хлорида железа $FeCl_3$. В качестве исходного реагента использовали метасиликат натрия девятиводный $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$. Для получения данных порошков силикат натрия и хлорид металла брали в эквивалентных количествах. Методами химического и рентгеноструктурного анализов установлено, что полученные кремнеземные продукты представляют собой структурированный композит, включающий микрочастицы мета- и ортосиликата железа, оксидов железа (различной валентности) и аморфный диоксид кремния SiO_2 . Не исключено присут-

ствии силикатов железа более сложного строения [6]. Для экспериментов использовали порошок с размером частиц 50–60 мкм.

4. Для сравнительных экспериментов использовали промышленно выпускаемый диоксид кремния (сажа белая) марки БС 100.

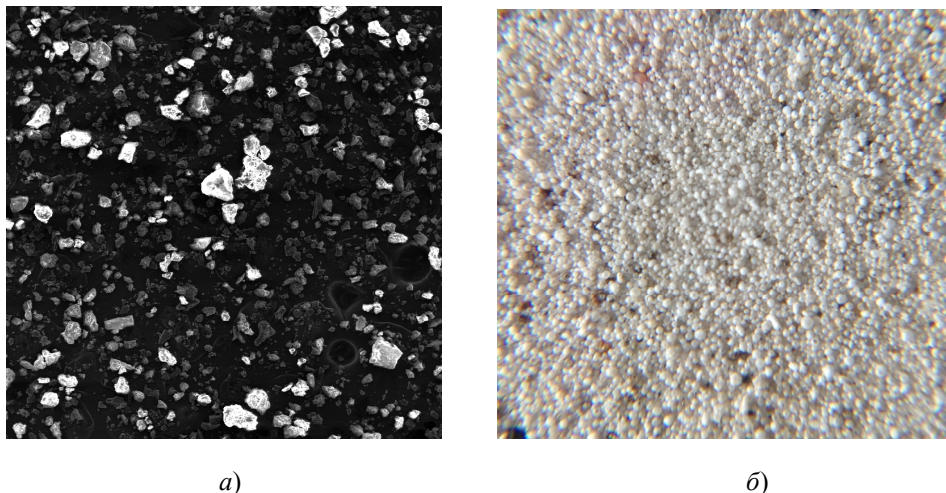


Рис. 1. Микрофотографии молотого пеностекла (а) $\times 60$ и ценосфер (б) $\times 20$

Дисперсные наполнители вводили в ЭС марки ЭД-20, предварительно подогрев (для снижения вязкости) до температуры 60–70 °С, и тщательно перемешивали с использованием ультразвукового диспергирования, затем в смесь вводили отвердитель – ПЭПА и также тщательно перемешивали с использованием ультразвуковой обработки. Образцы получали методом свободной заливки в кюветы.

Адгезионную прочность измеряли методом нормального отрыва на стальных цилиндрических образцах диаметром 10 мм, склеенных основаниями, исследуемыми эпоксидными составами. Образцы выдерживали в течение 5 ч при нагрузке 15 кПа и температуре 20–22 °С до полного отверждения смолы, а затем термообработывали при температуре 110–120 °С в течение 1 ч. Испытания проводили через 3 сут. после склеивания. Измерение адгезионной прочности проводили на универсальном измерительном комплексе INSTRON 8801 с записью диаграмм нагружения. Точность измерения усилия составляла 5 Н; точность измерения перемещения – 0,001 мм. Образцы растягивали со скоростью 0,1 мм/с. Определение разрушающего напряжения при сжатии проводили также на комплексе INSTRON 8801 по стандартной методике (ГОСТ 4651–2014) на цилиндрических образцах диаметром 12 мм. Теплостойкость по Мартенсу определяли согласно ГОСТ 21341–2014, нагревая исследуемый образец со скоростью 3 град/мин под действием постоянного изгибающего напряжения $5 \pm 0,5$ МПа, пока он не деформируется на заданную величину (6 мм). Величину водопоглощения определяли на ленточных образцах толщиной около 1 мм гравиметрическим методом по формуле $Q = (m - m_0)/m_0 \cdot 100\%$, где m – масса образца, выдержанного в дистиллированной воде в течение 24 ч при температуре 20 °С; m_0 – масса исходного образца.

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 2 приведены результаты испытания полученных композиционных материалов на основе ЭС марки ЭД-20 на механическую прочность (разрушающее напряжение при сжатии).

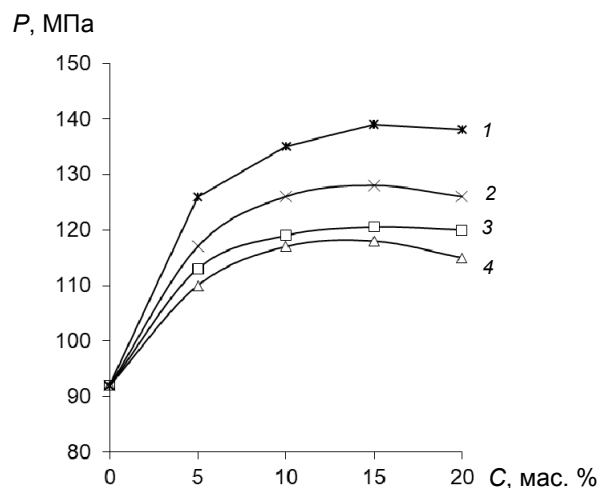


Рис. 2. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии ЭС ЭД-20 от содержания наполнителей:

1 – Fe₂O₃ · 3SiO₂; 2 – пеностекло; 3 – диоксид кремния; 4 – ценосферы

Как видно из рис. 2, максимум механической прочности для всех образцов достигается при степени их наполнения около 15 мас. %. При дальнейшем повышении содержания наполнителей в эпоксидной смоле механическая прочность образцов начинает медленно уменьшаться. Наибольшее увеличение механической прочности смолы наблюдается при введении в ее состав модифицированного кремнезема (кривая 1), что объясняется, во-первых, его более высокой дисперсностью, а во-вторых – способностью к химическому (хемоадсорбционному) взаимодействию со смолой [6].

На рис. 3 представлена зависимость адгезии к стали ЭС ЭД-20 от процентного содержания в ней изучаемых наполнителей.

Как следует из данных рис. 3, максимальная адгезия эпоксидных композитов к стали достигается при содержании наполнителей около 5–7 мас. %. При этом наибольший эффект получен при использовании в качестве наполнителя порошка Fe₂O₃ · 3SiO₂, а менее всего адгезию повышает введение ценосфер. Это также объясняется большим различием дисперсности данных наполнителей и высокой химической инертностью поверхности ценосфер.

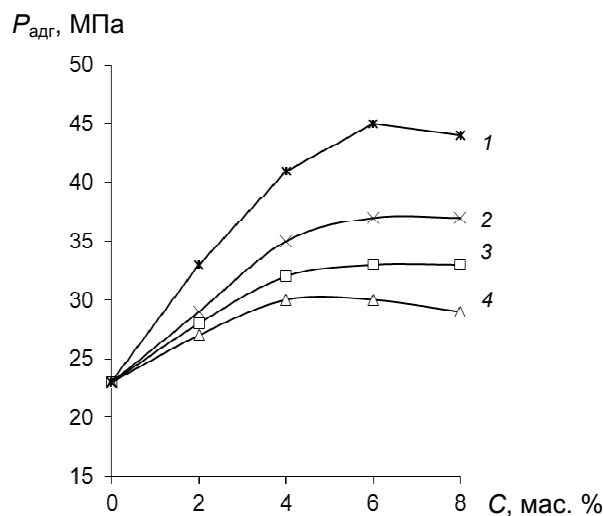


Рис. 3. Зависимость адгезии к стали ЭС ЭД-20 от содержания наполнителей:

1 – Fe₂O₃ · 3SiO₂; 2 – пеностекло; 3 – диоксид кремния; 4 – ценосферы

Свойства отвержденной эпоксидной смолы при оптимальном содержании наполнителей приведены в таблице.

Свойства отвержденной эпоксидной смолы

Показатель	Наполнитель		
	Пеностекло	Ценосферы	$Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$
Плотность, кг/м ³	1240	1120	1280
Теплостойкость, °С	110	105	118
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	122	114	135
Адгезия к стали, МПа	37	29	42
Водопоглощение за 24 ч, %	0,5	0,12	0,20

Проведенный анализ зависимости свойств отвержденной эпоксидной смолы от содержания в ней наполнителей показывает, что использование таких промышленных отходов как молотое пеностекло и алюмосиликатные ценосферы позволяет получать композиционные материалы с достаточно высокими механическими и адгезионными свойствами. Эти композиции могут использоваться, в первую очередь, в виде жидких компаундов для получения покрытий различного функционального назначения с возможностью неоднократного нанесения при выработке ресурса. В частности, введением в состав композиций таких целевых добавок как графит (или другие сухие смазки) могут быть получены износостойкие антифрикционные материалы, пригодные главным образом для восстановления изношенных деталей узлов трения, а при добавлении пигментов и красителей можно изготавливать защитные и декоративные покрытия для использования в машиностроении, приборостроении и строительстве.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что применение таких промышленных отходов как молотое пеностекло и алюмосиликатные ценосферы в качестве наполнителей ЭС позволяет получать композиции, на основе которых можно изготавливать материалы и покрытия различного назначения, например, употребляемые в строительстве для защиты бетонных и металлических конструкций от атмосферного воздействия, а при модифицировании сухими смазками получать износостойкие материалы, пригодные в том числе для восстановления изношенных деталей узлов трения. Кроме того, использование указанных отходов позволит частично решить проблему их утилизации и существенно снизить себестоимость готовой продукции.

Литература

1. Технические свойства полимерных материалов : учеб.-справ. пособие / В. К. Крыжановский [и др.]. – 2-е изд. – СПб. : Профессия, 2005. – 248 с.
2. Пейсахов, А. М. Материаловедение и технология конструкционных материалов / А. М. Пейсахов, А. М. Кучер. – 3-е изд. – СПб. : Изд-во В. А. Михайлова, 2003. – 407 с.
3. Факторы, определяющие функциональность дисперсно-упрочненных композитов на основе эпоксидных смол (машиностроение) / А. М. Михальченков [и др.] // Вестн. Брян. гос. сельскохозяй. акад. – 2015. – № 2–1. – С. 25–28.
4. Структурные уровни разрушения эпоксидных композитных материалов при ударном нагружении / П. Д. Стухляк [и др.] // Физ. мезомеханика. – 2014. – Т. 17, № 2. – С. 65–83.

5. Зырянов, В. Д. Зола уноса – техногенное сырье / В. В. Зырянов, Д. В. Зырянов. – М. : Маска, 2009. – 319 с.
6. Злотников, И. И. Влияние высокодисперсных модифицированных кремнеземов на термические процессы в полимерах / И. И. Злотников, В. М. Шаповалов // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2017. – № 2. – С. 52–58.

Получено 18.03.2020 г.