

Т. А. Брусенцева¹, В. М. Фомин^{1,2}

¹ *Институт теоретической и прикладной механики
им. С. А. Христиановича СО РАН
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090, Россия*

² *Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия*

Brusentseva@itam.nsc.ru

МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ СТЕКЛО- И БАЗАЛЬТОПЛАСТИКОВОЙ АРМАТУРЫ. РЕЗУЛЬТАТЫ МЕХАНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ*

Приведены результаты экспериментальных исследований по модификации эпоксидного связующего LE-828 для изготовления стекло- и базальтопластиковой арматуры. В качестве наполнителя использовался нанодispersный порошок диоксида кремния. Массовое содержание наполнителя варьировалось от 0 до 2 %. Проведена оценка влияния пузырьков воздуха на механические характеристики эпоксидного композита. Показано, что введение в состав связующего нанодispersного наполнителя приводит к возрастанию напряжения при разрушении и прочность при растяжении на 33 и 34 % соответственно; деформация разрушения возросла на 39 % при массовом содержании наполнителя 0,6 %.

Ключевые слова: полимер, композитная арматура, диоксид кремния, прочность, деформация.

Введение

В последние годы наблюдается активное замещение традиционных материалов полимерными. Длительная прочность и долговечность – важнейшие характеристики, используемые при проектировании и реализующиеся при эксплуатации изделий из полимерных композиционных материалов. Путем сочетания наполнителя и полимерной матрицы можно получить материалы с заданными физико-механическими и эксплуатационными свойствами, порой превосходящими аналогичные свойства металлов и сплавов [1; 2]. Введение наночастиц обеспечивает композиту достижение новых, не свойственных ненаполненному полимеру

характеристик, не снижая пригодности его к переработке и не приводя к увеличению массы материала, поскольку используются они в очень малых количествах. Существующие технологии получения наночастиц позволяют вовлечь в круг доступных добавок разнообразные неорганические вещества (оксиды, карбиды и нитриды алюминия, кремния, бора и т. д.), а также различные формы наноструктурированного углерода [3; 4]. Принципиальным аспектом, который следует учитывать при создании наноструктурированных гетерогенных материалов, является существенная зависимость прочностных характеристик не только от природы, но в большей степени от размера и способа диспергирования наноразмерных частиц в

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-31-00135 мол_а).

материале [5]. Следовательно, разработка новых конструкционных материалов с высокими эксплуатационными свойствами, является актуальной задачей.

Экспериментальная часть

Исследования проводились на эпоксидном связующем марки LE-828, в качестве отвердителя использовался изометилтетрагидрофталевый ангидрида (ИМТГФА) и катализатор ТИС К-01 для эпоксидных смол. В качестве наполнителя применяли нанодисперсный порошок производства Degussa A380 – Аэросил, гидрофильный порошок оксида кремния, $\text{SiO}_2 > 99,8 \%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,05 \%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,003 \%$, $\text{TiO}_2 < 0,03 \%$, $\text{HCl} < 0,025 \%$. Среднечисленный размер 7 нм, удельная площадь поверхности $380 \text{ м}^2/\text{г}$. Матрица содержала 100 масс. ч. LE-828, 80 масс. ч. ИМТГФА и 4 масс. ч. ТИС К-01. Концентрация нанодобавок составляла 0–2 % от массы связующего. Эксперименты на растяжение проводились на испытательной установке Zwick Roell Allround Z005. Для экспериментов образцы изготавливались в соответствии с ГОСТ 11262-80 с прямоугольным сечением в рабочей части. Во время испытания дополнительно задавали преднагрузку (0,3 мПа), скорость перемещения траверсы (5 мм/мин.) и размеры образца. Для каждой серии экспериментов изготавливалось не менее 10 образцов, в работе приведены усредненные данные.

Оценка количества пузырьков воздуха

Модификация порошком эпоксидной смолы приводит к внесению в матрицу дополнительных пузырьков воздуха. Пузырьки воздуха сорбируются как на поверхности самих частиц, так и в агломератах между частицами. На этапе смешивания нанодисперсного порошка с эпоксидной смолой LE-828 одной из главных проблем является избавление от пузырьков воздуха, так как именно они являются концентраторами напряжения. На рис. 1 представлена фотография поверхности образца LE-828 после разрушения, сделанная с помощью сканирующего электронного микроскопа. На фотографии видно, что трещина развивается от поверхности пузырька воздуха и приводит к разрушению образца. При увеличении кон-

центрации наполнителя, количество пузырьков воздуха возрастает, что приводит к необходимости учета их влияния, не только на разрушения, но и на модуль упругости.

Для оценки количества пузырьков воздуха, вносимых в смолу вместе с порошком путем механического перемешивания, были сделаны фотографии поверхности образцов при различной концентрации наполнителя. На рис. 2 показана одна из характерных фотографий поверхности исследуемого образца гетерогенного материала, сделанная с помощью оптического микроскопа.

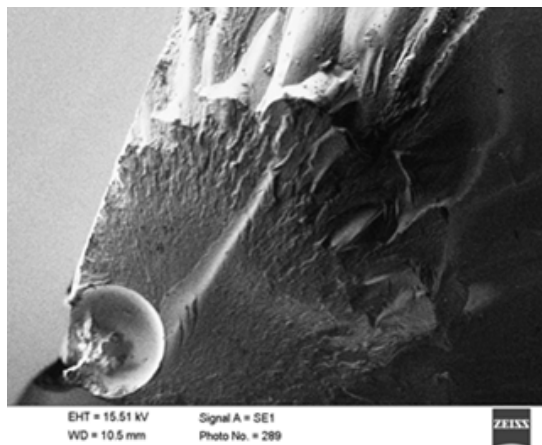


Рис. 1. СЭМ фотография поверхности разрушения образца на растяжение

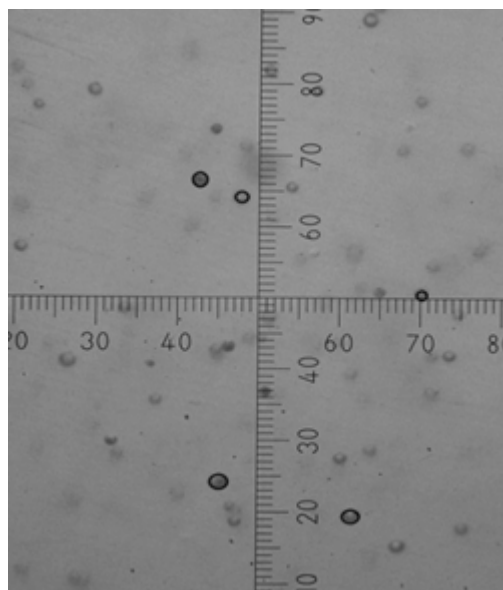


Рис. 2. Фотография поверхности образца эпоксидной смолы LE-828

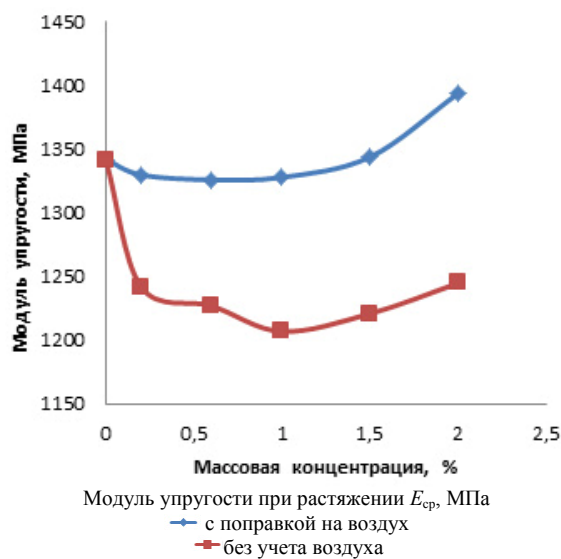


Рис. 3. Зависимость модуля упругости от массовой концентрации наполнителя А-380

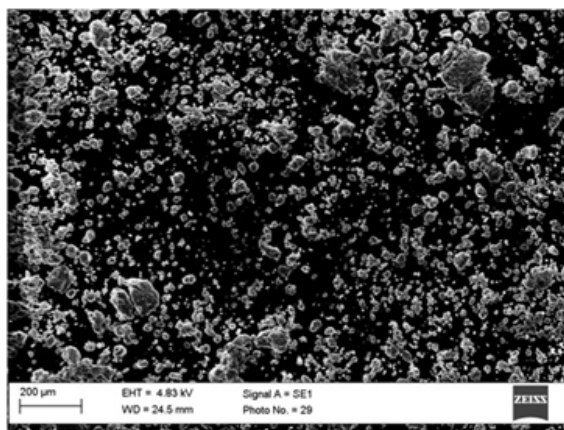


Рис. 4. Фотография наполнителя А-380

Подсчет объема, занимаемого пузырьками воздуха, производился следующим образом: отполированное поперечное сечение было сфотографировано с помощью оптического микроскопа, при этом фокус микроскопа находился на поверхности образца. Подсчитано количество и измерены размеры пузырьков, их концентрация в каждом из образцов и вычислена площадь, которую они занимают. С ростом концентрации порошка А-380 количество пузырьков воздуха монотонно возрастает, средний размер пузырьков 60 мкм. Затем модуль упругости уже испытанных образцов пересчитали на модуль упругости с учетом отсутствия пузырьков воздуха по следующей формуле:

$$E = \frac{F}{(S - S_{\text{воздух}})} \varepsilon,$$

где F — сила, приложенная к образцу; S — площадь поперечного сечения образца; $S_{\text{воздух}}$ — площадь, занимаемая пузырьками воздуха на срезе образца; ε — относительное удлинение.

Модуль упругости эпоксидной смолы LE-828 без добавления наполнителя равен 1342 МПа, далее в работе используется модуль упругости к этому значению.

На рис. 3 представлена зависимость модуля упругости эпоксидной смолы от массовой концентрации наполнителя А-380 с учетом влияния пузырьков воздуха. На графике видно, что модуль Юнга образца без учета пузырьков воздуха отличается от модуля Юнга с поправкой на воздух на 12 % при массовой концентрации 2 %.

Проведенные эксперименты показывают, что при введении наполнителя в полимерную матрицу модуль упругости возрастает до определенного предела, затем эффект армирования уменьшается в связи с увеличением пористости. Возрастание пористости приводит к ухудшению характеристик материала при увеличении наполнения выше порогового значения.

Наночастицы обладают большой поверхностной энергией, проявляют повышенную склонность к агломерации. Размер агломератов может достигать нескольких микрометров. Это подтверждают фотографии, сделанные с помощью сканирующего электронного микроскопа для порошков диоксида кремния А-380. Для нанодисперсных порошков А-380 размер агломератов достигает до 80 мкм (рис. 4). Наличие агломератов замедляет процесс смачивания частиц, ухудшает равномерность их распределения, а в полимеризованном состоянии способствует развитию концентраторов напряжений.

Как показали проведенные исследования, пузырьки воздуха и агломераты наночастиц в составе смеси эпоксидной смолы и наполнителя могут негативно отражаться на результатах экспериментальных исследований. Для снижения концентрации пузырьков воздуха и разбиения агломератов было предложено использовать ультразвуковой (УЗ) способ диспергирования, который так

же разрушает кристаллы, содержащиеся в смоле и препятствующие ее отверждению [5]. Воздействие на смесь УЗ волн приводит к росту температуры связующего и дополнительному снижению вязкости [6]. Генератор ультразвуковых волн создавал колебания в смоле с частотой 22 кГц амплитудой 50 мкм. Под действием излучателя наполнитель начинает перемещаться в смоле. При этом агломерированные частицы диспергируются вплоть до размера первичных частиц. Под действием ультразвука на поверхности излучателя, а также на стенках сосуда появляются пузырьки воздуха, которые затем выходят через свободную поверхность. В результате локального понижения давления в жидкости за счет акустической волны наблюдается кавитационный эффект. За счет кавитационного эффекта количество пузырьков воздуха в смоле заметно снижается, что в дальнейшем проявляется в уменьшении погрешности при испытании образцов. После прекращения диспергирования вязкость постепенно восстанавливается. Время УЗ воздействия зависит от объема композиции и выбирается с учетом температуры разогрева связующего. Температура связующего не должна превышать 60 °С. После воздействия УЗ смоле давали время остыть.

Эксперименты показали, что наполнитель необходимо вводить в менее вязкую среду (отвердитель), что способствует равномерному распределению частиц и препятствует образованию агломератов. Кроме того, в менее вязкой среде крупные агломераты частиц склонны к быстрому осаждению, что влечет за собой их естественный отсев. Следовательно, способ введения наполнителя в отвердитель (не в композицию или смолу) является наиболее выгодным для

достижения высоких физико-механических характеристик. Диспергирование порошка в смоле проводили, используя ультразвуковой генератор Bandelin Sonopuls HD 3200. Отверждение проводили в ступенчатом режиме, аналогичном используемому в работе [8].

Результаты механических испытаний

Проведение механических испытаний и измерение физико-механических характеристик модифицированного связующего обусловлено влиянием наночастиц на процесс отверждения и формирования структуры отвержденных композитов. В таблице (см. ниже) приведены усредненные данные механических характеристик от концентрации наполнителя.

Зависимость модуля упругости и деформации при разрушении от массовой концентрации наполнителя представлено на рис. 5.

Как видно из рис. 5, *а*, введение наночастиц диоксида кремния в эпоксидное связующее до 1 % в незначительной мере ухудшает модуль упругости композита. При этом добавление наполнителя от 1 до 2 % приводит к увеличению модуля упругости на 4 %. Одним из важнейших показателей для стекло- и базальтопластиковой арматуры является деформация при разрушении, она увеличилась на 39 % при 0,6 % массовой концентрации наполнителя (рис. 5, *б*).

Прочностные свойства эпоксидного нанокompозита в большей степени зависят от массовой концентрации наполнителя. Наибольшие показатели прочности при растяжении и напряжения при разрушении наблюдаются при концентрации наполнителя

Механические характеристики модифицированного эпоксидного полимера

Массовая концентрация c , %	Средний модуль упругости при растяжении $E_{ср}$, МПа	Среднее значение		
		напряжения при разрушении $\sigma_{н}$, МПа	деформации при разрушении ϵ , %	прочности при растяжении $\sigma_{р}$, МПа
0	1342	27,2	2,46	34,26
0,2	1330	28,02	2,54	35,74
0,6	1326	36,22	3,42	45,96
1	1328	30,36	2,8	38,38
1,5	1344	26,82	2,4	33,66
2	1394	29,04	2,62	36,68

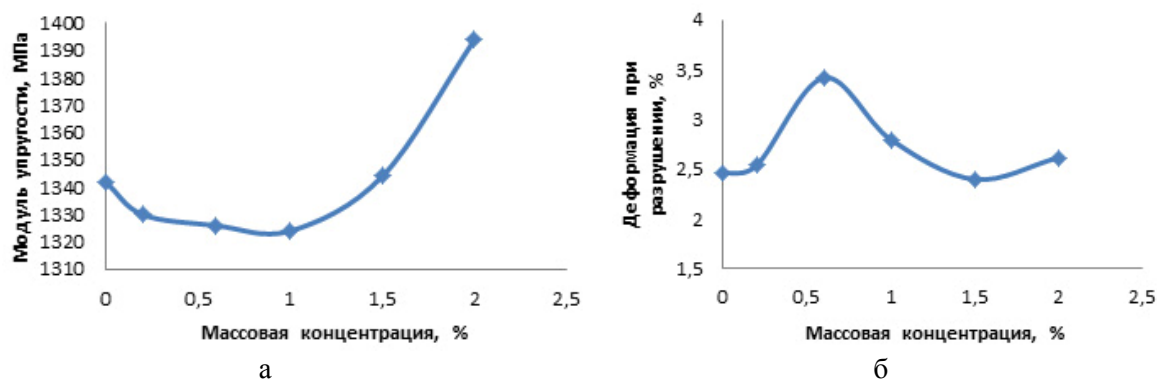


Рис. 5. Зависимость модуля упругости при растяжении эпоксидного композита (а) и деформации при разрушении эпоксидного композита (б) от массового содержания наночастиц А-380

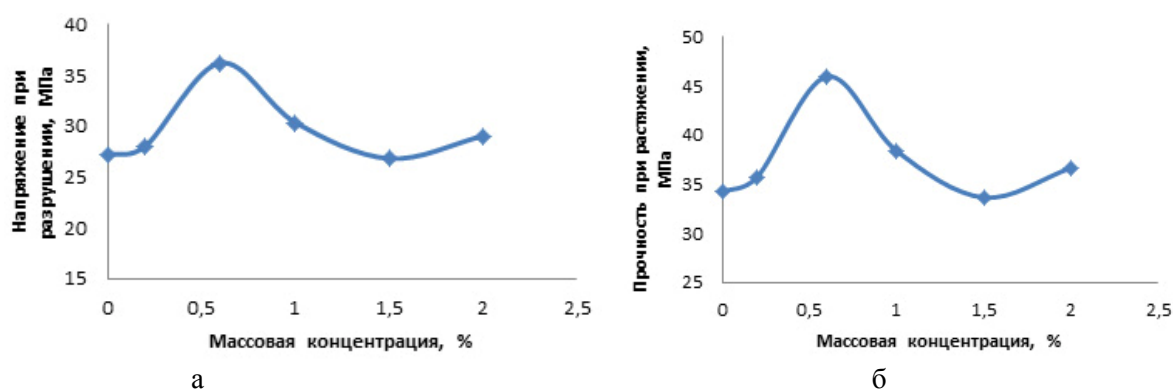


Рис. 6. Зависимость напряжения при разрушении эпоксидного композита (а) и прочности при растяжении эпоксидного композита (б) от массового содержания наночастиц А-380

0,6 %, они увеличились на 33 и 34 % соответственно (рис. 6).

Таким образом, модифицирование эпоксидного связующего для стекло- и базальтопластиковой арматуры наночастицами диоксида кремния является эффективным для увеличения физико-механических характеристик. Эксперименты показали, что максимум механических характеристик эпоксидного композита достигается при малых концентрациях наполнителя.

Заключение

Оптимизирована технология и физико-механические характеристики эпоксидного связующего марки LE-828, предназначенного для изготовления стекло- и базальтопластиковой арматуры. Проведены серии экспериментов на растяжение, которые показали, что для наполненных эпоксидных смол модуль упругости увеличивается на

4 % при массовой концентрации порошка 2 %. Выполнены эксперименты по изучению влияния пузырьков воздуха на модуль упругости КМ на полимерной основе, модифицированного наночастицами диоксида кремния. Показано, что пузырьки воздуха являются концентраторами напряжения и ухудшают модуль упругости на 12 %. Показано, что с увеличением содержания нанопорошка растет число структурных дефектов, которые являются причиной разрушения композита. Этими дефектами являются как пузырьки воздуха, так и агломераты наночастиц, с которыми необходимо бороться, используя вакуум и ультразвуковой способ диспергирования. Определены оптимальные степени наполнения эпоксидной матрицы наночастицами диоксида кремния 0,2–1 % по массе. Максимальные прочностные характеристики проявляются при концентрации 0,6 %: напряжение при разрушении и прочность при растяжении увеличились на

33,2 и 34,2 % соответственно; деформация разрушения возросла на 39 %. Результаты экспериментов показали целесообразность использования нанопорошков диоксида кремния для модификации эпоксидной смолы LE-828 с целью улучшения ее механических характеристик.

Список литературы

1. Татаринцева О. С., Самойленко В. В., Зимин Д. Е. Оптимизация рецептуры эпоксидного связующего для изготовления стекло- и базальтопластиковой арматуры. Получение материалов из минерального сырья // Ползуновский вестник. 2013. № 3. С. 263–266.
2. Хозин В. Г., Старовойтова И. А. Наномодифицирование полимерных связующих для конструкционных композитов // Строительные материалы. 2013. № 2. С. 4–10.
3. Adachi T., Osaki M., Araki W., Kwon S.-C. Fracture toughness of nano- and micro-spherical silica-particle-filled epoxy composites // Acta Materialia. 2008. Vol. 56. P. 2101–2109.

4. Hsieh T. H., Kinloch A. J., Masania K., Sohn Lee J., Taylor A. C. The toughness of epoxy polymers and fibre composites modified with rubber microparticles and silica nanoparticles // J. Mater. Sci. 2010. Vol. 45. P. 1193–1210.

5. Li H., Zhang Z., Ma X., Hu M., Wang X., Fan P. Synthesis and characterization of epoxy resin modified with nano-SiO₂ and γ -glycid-oxypolytrimethoxy silane // Surf. Coat. Tech. 2007. № 201. P. 5269–5272.

6. Каргин В. А. Энциклопедия полимеров. М., 1977. Т. 1–3.

7. Хвостов С. А., Роголев А. В., Ананьева Е. С., Маркин В. Б. Технология получения наноструктурированных композиционных материалов // Ползуновский вестник. 2007. № 3. С. 162–166.

8. Брусенцева Т. А., Филиппов А. А., Фомин В. М., Малыхин Е. В., Ваганова Т. А. Влияние природы нанодисперсного наполнителя на механические свойства эпоксидно-гидридных полимерных композитов // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9, № 11–12. С. 35–41.

Материал поступил в редколлегию 25.06.2017

T. A. Brusentseva¹, V. M. Fomin^{1,2}

¹ S. A. Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS
4/1 Institutskaya Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

² Novosibirsk State University
2 Pirogov Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

Brusentseva@itam.nsc.ru

MODIFICATION OF EPOXY BINDER FOR GLASS AND BASALT REBAR. THE RESULTS OF MECHANICAL TESTS

The paper presents the results of experimental studies on the modification of the epoxy binder LE-828 for the manufacture of glass and basalt rebar. The nano-size silica powder is used as a filler. The filler mass content ranged from 0 to 2 %. The influence of air bubbles on the mechanical characteristics of epoxy composite was evaluated. It is shown that the nano-disperse filler introduced in the binder leads to the increasing breaking stress and tensile strength by 33 and 34 %, respectively; the failure strain increased by 39 % at the filler mass content of 0.6 %.

Keywords: polymer composite reinforcement, silicon dioxide, strength, deformation.