

УДК [678.686.01.046:544.022.823]:620.17

Ю. С. КОЧЕРГИН^а, Е. Э. САМОЙЛОВА^б, О. С. ПОПОВА^а^а ГО ВПО «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского», ^б ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, НАПОЛНЕННЫХ МОЛОТЫМ КАРБОНАТОМ КАЛЬЦИЯ

Аннотация. Исследование вязкоупругих свойств полимеров динамическим механическим методом имеет большое теоретическое и прикладное значение. Динамические механические свойства, особенно механические потери, весьма чувствительны ко всем типам температурных переходов, релаксационных процессов, структурных неоднородностей и особенностей морфологических структур многофазных систем, смесей полимеров и наполненных полимерных композиций. В широком температурном интервале исследованы динамические механические свойства композиционных материалов на основе эпоксидных полимеров, наполненных молотым карбонатом кальция, в зависимости от размеров и концентрации наполнителя, режима отверждения и воздействия водной среды. Показано, что наполнение композиции способствует повышению динамического модуля упругости и модуля потерь, а также температур, соответствующих максимальным значениям модуля потерь и тангенса угла механических потерь.

Ключевые слова: эпоксидные композиционные материалы, молотый карбонат кальция, вязкоупругие свойства, динамический механический метод, режим отверждения.

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Как известно [1–5], отличительной особенностью композиционных материалов на основе полимеров являются их резко выраженные вязкоупругие свойства, обуславливающие уникальный комплекс основных физико-механических характеристик. Для получения информации о вязкоупругом поведении материала необходимо иметь экспериментальные данные в широком интервале частот (или времен) и температур. Поэтому исследование вязкоупругих свойств динамическим механическим методом имеет большое теоретическое и прикладное значение [2, 5]. В частности, динамический модуль упругости, также как и модуль, измеренный любым другим методом, является весьма важным показателем деформационно-прочностных свойств полимеров. Наряду с показателем механических потерь динамический модуль упругости служит наиболее чувствительным индикатором всех форм молекулярной подвижности в полимерах, в первую очередь, в стеклообразном состоянии. Помимо чисто теоретического интереса для понимания механизмов молекулярного движения в полимерах, механические потери имеют большое практическое значение, во многом определяя другие механические свойства полимеров. Поэтому абсолютные величины показателей механических потерь, положения температур и частот, при которых наблюдаются максимумы потерь, представляют особый интерес. Высокие механические потери в полимерах и материалах на их основе могут быть как достоинством, так и недостатком. С одной стороны, потери уменьшают вибрации и препятствуют возникновению резонансных колебаний с резким нарастанием амплитуды. С другой стороны, высокие потери в общем случае служат показателем пониженной стабильности размеров, которая очень нежелательна в конструкциях, работающих длительное время под нагрузкой. Многие другие механические свойства тесно связаны с механическими потерями – это долговечность, удельная поверхностная энергия разрушения и ударная прочность, коэффициент трения, истирание и износ. Определение механических потерь может служить эффективным методом определения молекулярной массы полимеров, состава сополимеров, степени неоднородности сшивания, влияния термообработки на морфологию кристаллов в кристаллических полимерах, состава смесей полимеров и

© Ю. С. Кочергин, Е. Э. Самойлова, О. С. Попова, 2018

блок-сополимеров, степени отверждения термореактивных смол. Динамические механические свойства полимеров могут быть существенно изменены термообработкой образцов. Так, закалка аморфных полимеров в отличие от отжига обычно приводит к повышению механических потерь. Динамические механические свойства, особенно механические потери, весьма чувствительны ко всем типам температурных переходов, релаксационных процессов, структурных неоднородностей и особенностей морфологических структур многофазных систем типа частично-кристаллических полимеров, смесей полимеров и наполненных полимерных композиций.

Ранее [6] нами исследовано влияние молотого карбоната кальция, изготовленного из мрамора высокой степени чистоты и белизны, на комплекс деформационно-прочностных и адгезионных свойств эпоксидных полимеров в зависимости от марки и концентрации наполнителя, химической природы отвердителя и режима отверждения. Показано, что наполнение способствует повышению адгезионной прочности при сдвиге и отрыве, модуля упругости, прочности при сжатии и растяжении при незначительном снижении температуры стеклования и деформационной способности.

В продолжение исследований **целью настоящей статьи** явилось изучение вязкоупругих свойств эпоксидных полимерных материалов, наполненных молотым карбонатом кальция.

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

В качестве эпоксидного олигомера использовали промышленную диановую смолу ЭД-20 с молекулярной массой 410 и содержанием эпоксидных групп 21,4 %. В качестве наполнителей использовали изготовленные из мрамора высокой степени чистоты и белизны дисперсные частицы молотого карбоната кальция, представляющие собой следующие продукты (все производства Турции): омиакарб-5КА, нормкаль-2 и нормкаль-40. Для сравнения в составе композиций использовали также кварцевую муку. Основные свойства наполнителей приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Свойства порошковых наполнителей

Марка наполнителя	Основное вещество	Содержание основного вещества, % (масс.), не менее	Значение рН	Средний размер частиц, мкм	Твердость по Мозу	Белизна, усл. ед.
Омиакарб-5КА	CaCO ₃	98,00	9,50	6,00	3,00	93,00
Нормкаль-2		99,20	7,50	2,21	3,00	98,50
Нормкаль-40		99,20	7,50	43,00	3,00	98,50
Кварцевая мука	SiO ₂	99,70	7,00	23,00	6,50	92,50

Отверждение композиций проводили диэтилентриамином ДЭТА по двум режимам: I – 25 °С/24 ч +50 °С/8 ч (отверждение при умеренной температуре) и II –25 °С/24 ч + 120 °С/3 ч (отверждение с термообработкой при повышенной температуре).

Динамические механические характеристики (динамический модуль упругости E' , модуль потерь E'' и тангенс угла механических потерь $\text{tg } \delta$) измеряли на установке ДМА 983 термоаналитического комплекса DuPont 9900 на образцах размерами 25×4×2 мм при нагреве со скоростью 10° С/мин. Модуль высокоэластичности ($E_{в.э.}$) определяли при температуре, равной $T_c + 50$ °С.

Механические свойства при одноосном растяжении (разрушающее напряжение σ_p и деформация при разрыве ϵ_p) определяли на приборе типа Поляни с жестким динамометром и автоматической регистрацией измеряемых величин [7]. Скорость деформирования составляла $3,83 \cdot 10^{-5}$ м/с.

Внутренние напряжения определяли на установке, описанной в [8], путем измерения прогиба лежащей на двух опорах упругой подложки, на которую нанесена полимерная композиция. Измерение прогибов подложек в процессе отверждения композиции и последующего снижения температуры производили катетометром КМ-6, снабженным дополнительным осветительным устройством. Величину внутренних напряжений рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{осм} = \frac{4f_{max} E_n \delta^3}{3l^2 (\delta + \Delta\delta) \Delta\delta}, \quad (1)$$

где f_{max} – максимальное значение прогиба подложки;
 l – длина подложки;

δ и $\Delta\delta$ – толщина подложки и композиции соответственно;
 E_n – модуль упругости подложки.

Водопоглощение (W) определяли по изменению массы образцов после кипячения в течение 3 часов по формуле:

$$W_{(t)} = \frac{m(t) - m_0}{m_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где m_0 – начальная масса образца;
 $m(t)$ – масса образца после пребывания в воде в течение времени t .

Молекулярную массу участка цепи между узлами химической сетки (M_c) рассчитывали по формуле:

$$M_c = 3\rho RT / E_{в.э.}, \quad (3)$$

где R – универсальная газовая постоянная;
 T – абсолютная температура;
 ρ – плотность полимера.

Плотность узлов химической сетки (n_c) рассчитывали по формуле:

$$n_c = \frac{\rho}{M_c}, \quad (4)$$

Плотность образцов измеряли методом градиентной колонки по ГОСТ 15139-69.

Степень отверждения эпоксидного полимера определяли методом экстрагирования в ацетоне растворимой (непрореагировавшей) части эпоксидной смолы.

При анализе зависимостей $\lg \delta - T$ обращает на себя внимание (рис. 1, табл. 2) следующий экспериментальный факт. Для эпоксидных композиционных материалов, отвержденных по режиму I,

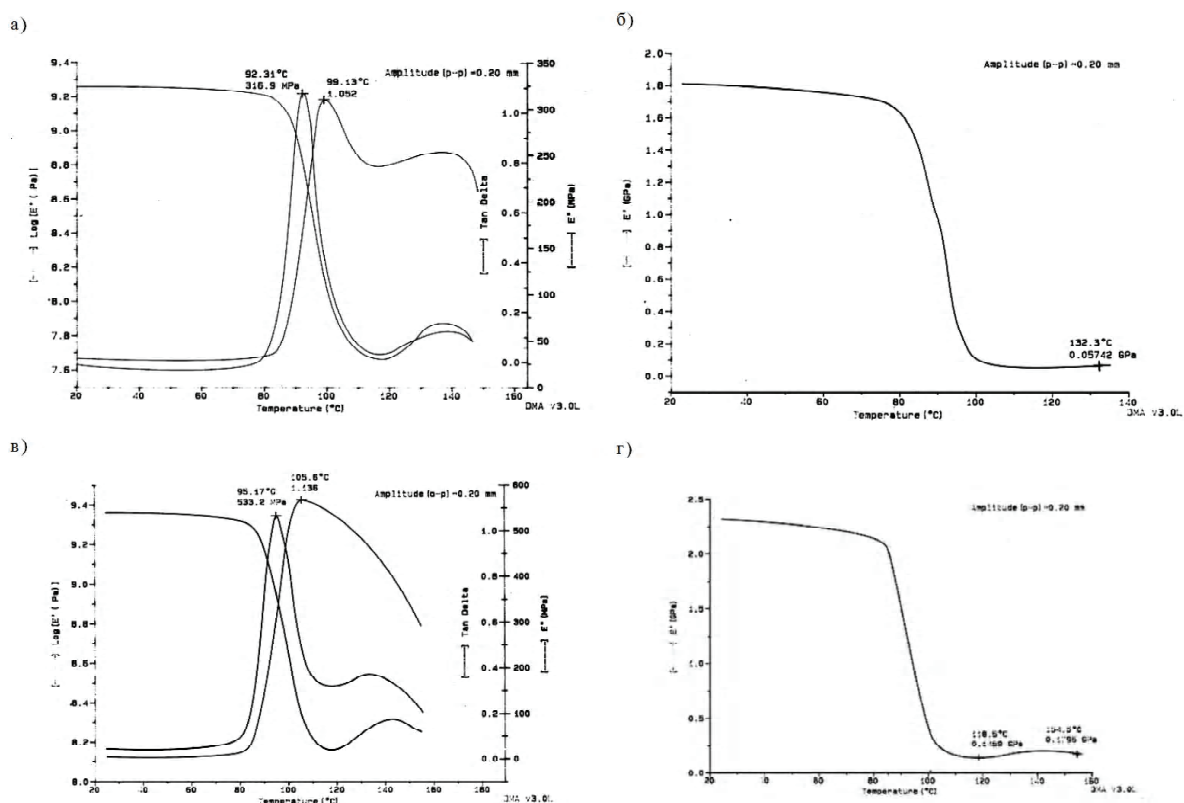


Рисунок 1 – Температурные зависимости логарифма динамического модуля упругости, модуля потерь и тангенса угла механических потерь (а, в) и динамического модуля упругости (б, г) для исходного эпоксидного полимера (а, б) и композита, содержащего 50 масс. ч. омиакарга (в, г). Образцы отверждены по режиму I.

Таблица 2 – Влияние наполнителей на динамические модули упругости E' и $E''_{в.э.}$, максимумы $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ и E'' эпоксидных композиционных материалов

Наполнитель	Параметр			
	Динамический модуль упругости, E' , ГПа	Модуль высокоэластичности, $E''_{в.э.}$, МПа	Максимальное значение тангенса угла механических потерь, δ_{max}	Максимум модуля потерь, E''_m , МПа
Исходный образец ¹⁾	<u>1,86</u> ²⁾	<u>57,42</u>	<u>1,052</u>	<u>316,9</u>
	1,38	42,97	0,286	117,1
Омиакарб ³⁾	<u>2,32</u>	<u>145,2</u>	<u>1,136</u>	<u>533,2</u>
	1,61	138,2	0,285	146,8
Нормкаль-2 ³⁾	<u>2,75</u>	<u>176,7</u>	<u>0,856</u>	<u>470,2</u>
	2,13	95,98	0,335	220,9
Нормкаль-2 ⁴⁾	<u>3,03</u>	<u>200,1</u>	<u>1,026</u>	<u>641,1</u>
	1,84	106,8	0,250	179,2
Нормкаль-40 ³⁾	<u>3,11</u>	<u>140,8</u>	<u>1,096</u>	<u>734,1</u>
	2,37	134,7	0,360	245,1
Кварцевая мука ³⁾	<u>3,22</u>	<u>82,8</u>	<u>1,335</u>	<u>670,8</u>
	2,05	73,04	0,314	173,1
Кварцевая мука ⁴⁾	<u>3,82</u>	<u>209,1</u>	<u>1,012</u>	<u>738,7</u>
	2,62	135,6	0,312	378,4

¹⁾ 100 масс. ч. ЭД-20 + 12 масс. ч. ДЭТА.

²⁾ В числителе – отверждение по режиму I, в знаменателе – по режиму II.

³⁾ Содержание наполнителя – 50 масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидного полимера.

⁴⁾ Содержание наполнителя 100 масс. ч.

после прохождения основного максимума $\text{tg } \delta$ вначале достаточно быстро снижается, затем при температуре выше 100 °С падение $\text{tg } \delta$ прекращается, и в диапазоне 100...160 °С наблюдается второй широкий размытый максимум, после которого $\text{tg } \delta$ снова довольно быстро уменьшается. Такой характер поведения может быть объяснен тем, что после расстеклования эпоксидного полимера ускоряется молекулярная подвижность, которая способствует процессу доотверждения.

На взаимодействие непрореагировавших при отверждении без подогрева эпоксидных и аминных групп расходуется часть подводимой тепловой энергии, что находит свое отражение в образовании максимума с вершиной при температуре ~135 °С. Другим подтверждением реакции доотверждения является увеличение динамического модуля упругости в температурном интервале 100...135 °С (рис. 1).

Наконец, если образец предварительно был подвергнут термообработке при 120 °С, т. е. процесс доотверждения уже был завершен до начала сканирования образца, то для него на зависимости $\text{tg } \delta - T$ этот вторичный максимум не проявляется (рис. 2).

Интенсивность первичного максимума при этом сильно снижается, а его положение существенно смещается (на ~55 °С) в сторону более высоких температур. При этом эффект наблюдается как для ненаполненного полимера, так и для композитов, содержащих наполнитель.

Высокие значения $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ (табл. 2) для образцов, отвержденных по режиму I, могут быть связаны с наложением эффектов, обусловленных процессом стеклования, и конформационных перегруппировок молекул, связанных с протеканием реакции доотверждения эпоксидной матрицы в области повышенных температур, где проявляется этот максимум. Об образовании дополнительных химических сшивок в результате взаимодействия непрореагировавших при температурах ниже 120 °С эпоксидных групп смолы и аминных групп отвердителя свидетельствует максимум на температурной зависимости $\text{tg } \delta$ (меньший по интенсивности, чем основной переход, связанный с расстеклованием эпоксидной матрицы). После прогрева при 120 °С, когда процесс доотверждения уже реализован, интенсивность данного релаксационного перехода существенно снижается.

Что касается значений динамического модуля упругости E' (табл. 2) в стеклообразном состоянии полимера, то после термообработки образцов уменьшение E' может быть связано с тем, что дополнительные химические сшивки, образующиеся в эпоксидном полимере при термообработке, препятствуют более плотной упаковке фрагментов молекулярной цепи, снижая тем самым эффективность

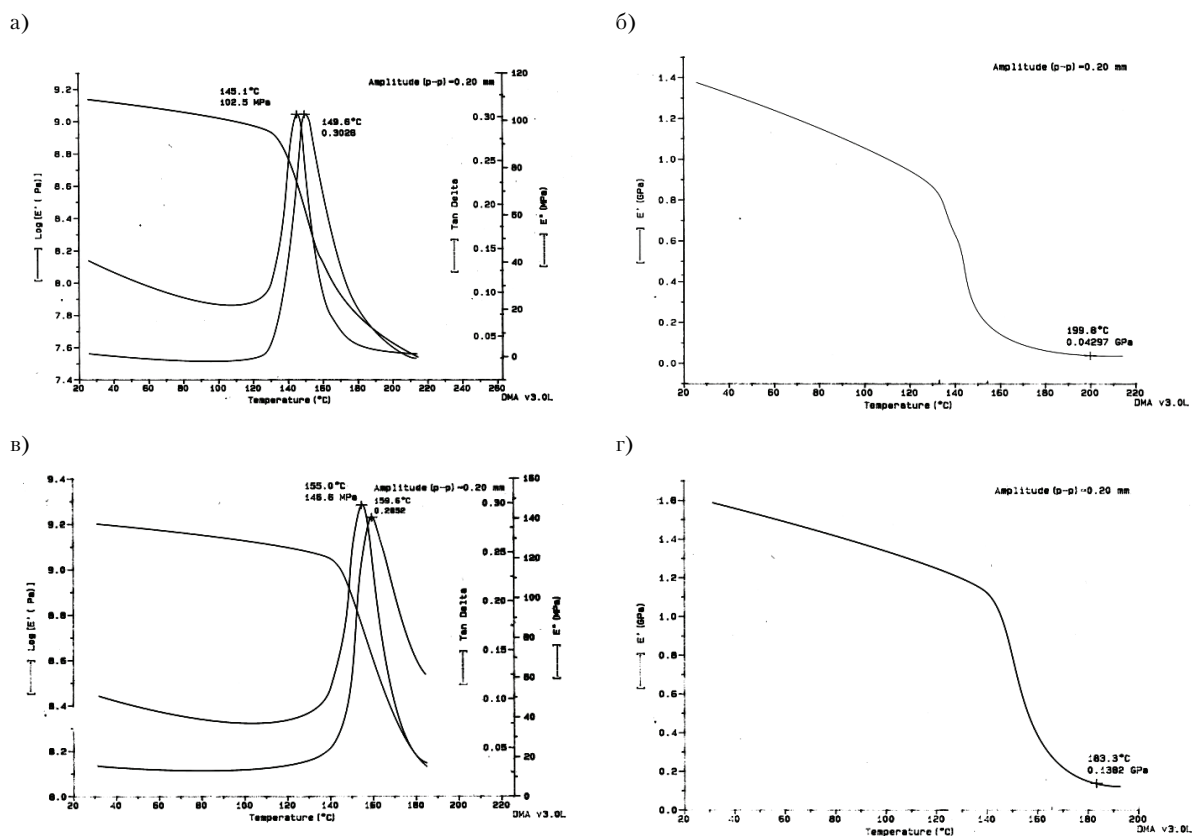


Рисунок 2 – Температурные зависимости логарифма динамического модуля упругости, модуля потерь и тангенса угла механических потерь (а, в) и динамического модуля упругости (б, г) для исходного эпоксидного полимера (а, б) и композита, содержащего 50 масс. ч. омиакарба (в, г). Образцы отверждены по режиму II.

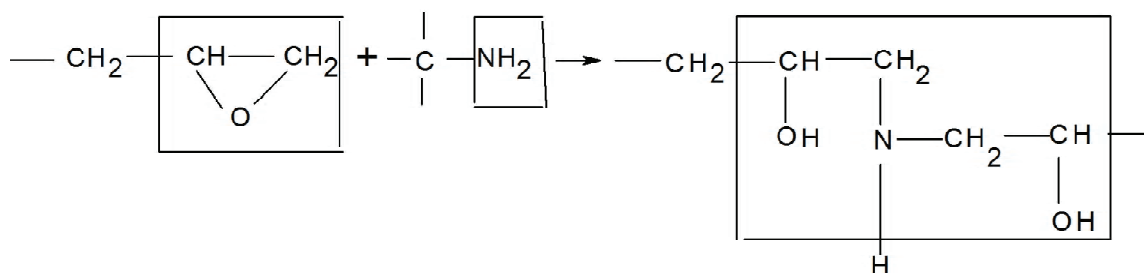
межмолекулярного взаимодействия. Подобный эффект аномальной зависимости E' от плотности узлов химической сетки (n_c) неоднократно наблюдали ранее и другие исследователи [2, 9].

Как известно [10, 11], плотность упаковки макромолекул характеризуется коэффициентом упаковки:

$$K = N_A \cdot \Delta V_i \rho / M, \quad (5)$$

где N_A – число Авогадро;
 ΔV_i – вандерваальсовский объем звена полимера;
 ρ – плотность;
 M – молекулярная масса звена полимера.

При отверждении эпоксидных смол аминными отвердителями происходит изменение вандерваальсовского объема, причем оно затрагивает только те фрагменты, которые непосредственно участвуют в реакции отверждения: Вандерваальсовский объем исходных фрагментов эпоксидной смолы и отвердителя, обведенных рамкой, составляет $82,3 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$. Вандерваальсовский объем



образующихся после отверждения фрагментов, выделенных рамкой, составляет $87,3 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$. Таким образом, процесс отверждения способствует увеличению коэффициента упаковки при прочих равных условиях.

Однако, поскольку в нашем случае речь идет о небольшом доотверждении вследствие термообработки, этим изменением вандерваальсовского объема можно пренебречь. Тогда основной вклад в коэффициент упаковки будет вносить величина молекулярной массы звена полимера, которая, согласно данным табл. 3, меняется весьма существенно. Меньшая плотность упаковки и обеспечивает большую свободу конформационных перестроек, ответственных за релаксационные процессы.

Таблица 3 – Влияние наполнителей на параметры W , M_c и n_c

Наполнитель	Параметр		
	Водопоглощение, W , %	Молекулярная масса участка цепи между узлами сшивки, M_c , кг/кмоль	Плотность узлов химической сетки, n_c , кмоль/м ³
Исходный образец ¹⁾	0,863	<u>221,3</u> ²⁾ 296,2	<u>4,88</u> ²⁾ 3,71
Омиакарб ³⁾	0,786	<u>78,14</u> 119,6	<u>14,08</u> 9,20
Нормкаль – 2 ³⁾	0,556	<u>72,31</u> 136,92	<u>15,21</u> 8,03
Нормкаль – 2 ⁴⁾	0,360	<u>55,67</u> 124,08	<u>19,76</u> 8,87
Нормкаль – 40 ³⁾	0,758	<u>142,76</u> 149,23	<u>7,71</u> 7,37
Кварцевая мука ³⁾	0,796	<u>153,50</u> 174,01	<u>7,17</u> 6,32
Кварцевая мука ⁴⁾	0,280	<u>55,5</u> 77,3	<u>21,6</u> 15,53

¹⁾ 100 масс. ч. ЭД-20 + 12 масс. ч. ДЭТА.

²⁾ В числителе – отверждение по режиму I, в знаменателе – по режиму II.

³⁾ Содержание наполнителя – 50 масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидного полимера.

⁴⁾ Содержание наполнителя 100 масс. ч.

Введение наполнителей приводит к ощутимому увеличению модуля E' во всем интервале стеклообразного состояния для обоих режимов отверждения. При этом по степени влияния на величину E' наполнители располагаются в следующем ряду (в порядке возрастания):

Режим I – исходный полимер (без наполнителя) < омиакарб < нормкаль-2 < нормкаль-40 < кварцевая мука.

Режим II – исходный полимер < омиакарб < кварцевая мука < нормкаль-2 < нормкаль-40.

Как следует из данных табл. 3, M_c наполненных образцов ниже (и соответственно n_c выше) по сравнению с исходным полимером для одного и того же режима отверждения, что нетрудно понять, поскольку в знаменатель формулы для расчета M_c входит параметр $E_{в.э.}$, который закономерно растет при добавке наполнителя [12]. Так как $n_c = \rho/M_c$, то, естественно, что n_c снижается при росте M_c . Обращает на себя внимание, что M_c увеличивается, а n_c уменьшается для образцов одного и того же состава после их отверждения по режиму II по сравнению с отверждением при меньшей температуре по режиму I. Причина подобного поведения данных параметров, на наш взгляд, заключается в том, что величина $E_{в.э.}$, используемая для расчета M_c (и опосредовано n_c), измеряется при температуре $T_c + 50$ °С. Если принять за T_c среднее значение между величинами температур начального $T_c^н$ и конечного $T_c^к$ участков перехода образцов из стеклообразного в высокоэластичное состояние (табл. 4), то для образцов, отвержденных по режиму I, $T_c + 50$ °С составляет 140 °С, а именно в окрестностях этой температуры, как следует из рис. 1, наблюдается процесс доотверждения образцов. Поэтому фактически величины параметров M_c и n_c соответствуют доотвержденным образцам, то есть композитам с более высокой плотностью поперечного сшивания химической сетки. В то же время для образцов, отвержденных по режиму II, значение T_c составляет около 150 °С. А при $T_c + 50$ °С, т. е. при 200 °С, в образце уже могут проходить термодеструкционные процессы [13, 14], в результате которых разрушается часть узлов сетки химических связей. Это находит свое отражение в увеличении M_c и соответственно в уменьшении n_c (для образцов одного и того же состава).

Таблица 4 – Влияние наполнителей на температуры релаксационных переходов эпоксидного композита

Наполнитель	Параметр			
	Температура начального участка перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние, $T_c^H, ^\circ\text{C}$	Температура конечного участка перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние, $T_c^K, ^\circ\text{C}$	Температура максимального значения $\text{tg } \delta_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	Температура $E''_m, ^\circ\text{C}$
Исходный образец ¹⁾	84,2 ²⁾	97,1	99,1	92,3
	132,5	156,6	152,3	147,3
Омиакарб ³⁾	85,2	100,7	105,6	95,3
	144,1	165,6	159,6	155,6
Нормкаль-2 ³⁾	83,6	100,3	105,1	94,7
	143,0	164,9	159,7	154,5
Нормкаль-2 ⁴⁾	75,32	90,4	93,68	84,3
	146,01	168,8	161,3	157,0
Нормкаль-40 ³⁾	83,9	100,1	102,8	94,4
	140,9	164,0	160,4	154,7
Кварцевая мука ³⁾	84,1	101,2	100,4	92,4
	141,9	165,8	162,1	156,5
Кварцевая мука ⁴⁾	85,9	104,0	109,5	98,1
	143,1	166,2	170,1	163,1

¹⁾ 100 масс. ч. ЭД-20 + 12 масс. ч. ДЭТА.

²⁾ В числителе – отверждение по режиму I, в знаменателе – по режиму II.

³⁾ Содержание наполнителя – 50 масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидного полимера.

⁴⁾ Содержание наполнителя 100 масс. ч.

Представляло интерес сравнить влияние термообработки на воздухе и в горячей воде на динамические механические свойства исследуемых композиций. Видно (табл. 4), что после термообработки образцов, отвержденных по режиму I, наблюдается ощутимый рост температуры перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние, а также температур, при которых достигают максимальных значений модуль потерь E'' и тангенс угла механических потерь $\text{tg } \delta$.

Воздействие кипящей воды (рис. 3) приводит к меньшему снижению (по сравнению с термообработкой) модуля E' в стеклообразном состоянии. Это явление может быть обусловлено образованием дополнительных водородных связей между полярными группами полимера и молекулами сорбированной воды. Вместе с тем сорбированная вода оказывает пластифицирующее действие на эпоксидный полимер, что находит свое отражение в некотором снижении температуры перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние и температур максимумов $\text{tg } \delta$ и E'' .

Интересно, что при этом максимальное значение тангенса угла механических потерь и модуля потерь для образца, подвергнутого экспозиции в воде, несколько ниже, чем у термообработанного композита. Причину такого изменения данных параметров в результате термообработки и экспозиции в кипящей воде нетрудно понять, если учесть, что величина $\text{tg } \delta$ определяется по формуле $\text{tg } \delta = E''/E'$.

Из нее следует, что величина $\text{tg } \delta$ будет снижаться, если уменьшается модуль потерь E'' или возрастает динамический модуль упругости.

Как видно из данных табл. 5, термообработка образцов по режиму II и их экспозиция в кипящей воде приводят к увеличению модуля потерь и $\text{tg } \delta$ при комнатной температуре. Вероятно, это может быть связано с ростом уровня внутренних напряжений в образцах после нагрева до повышенных температур и последующим достаточно быстрым охлаждением до температуры окружающей среды. Подобная закалка образца, как отмечалось нами во введении, способствует повышению уровня механических потерь. По мере нагрева образца в ходе эксперимента происходит постепенное увеличение температуры, что приводит к релаксации внутренних напряжений. Вследствие этого наблюдается весьма ощутимое уменьшение E'' и $\text{tg } \delta$ при повышении температуры до 100 °С (рис. 2 и 3) для образцов, отвержденных по режиму II, а также образцов, подверженных кипячению в воде. Отметим, что образцы при этом находятся в стеклообразном состоянии, поскольку их температура T_{cu} выше 122 °С. Резкий рост при 100 °С значений E'' и $\text{tg } \delta$ для образцов, отвержденных по режиму I, обусловлен тем, что они при этой температуре претерпевают переход из стеклообразного состояния в высоко-

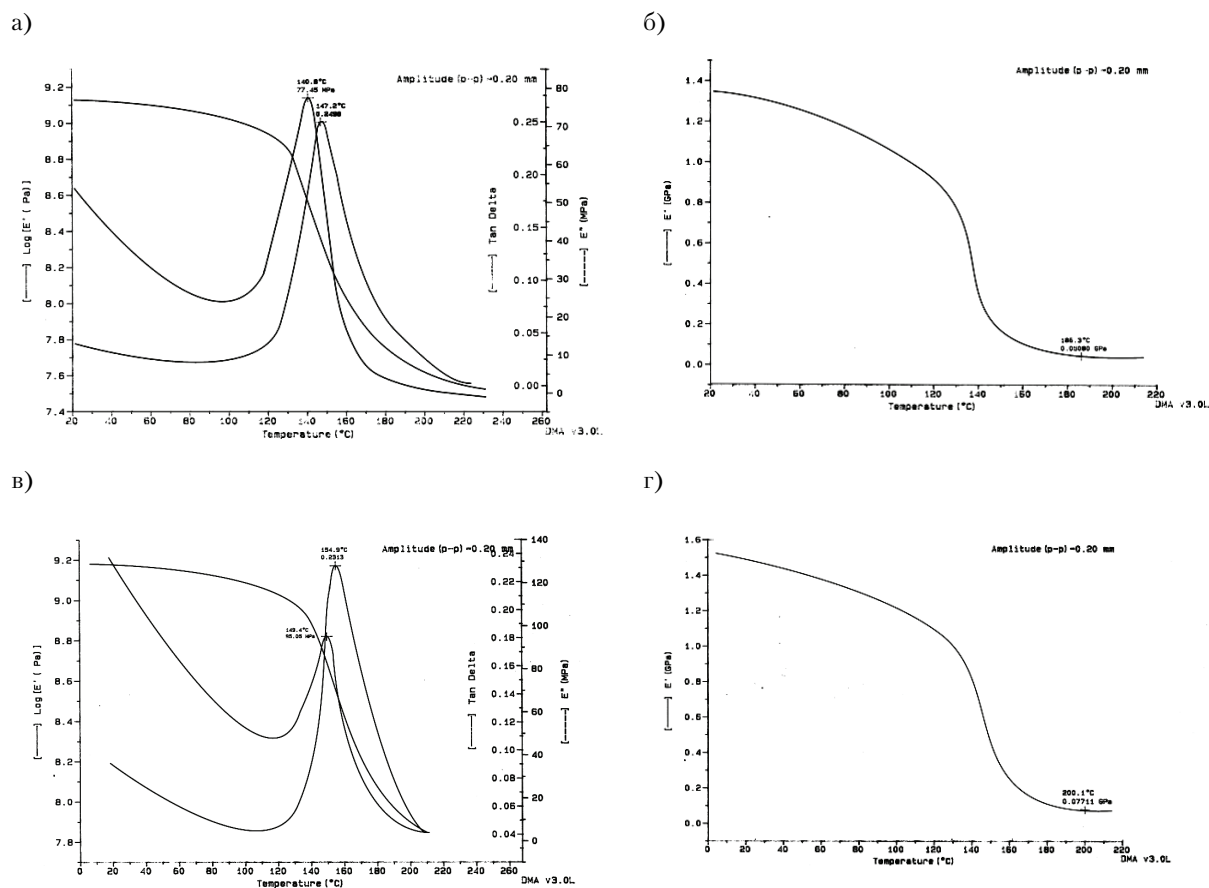


Рисунок 3 – Температурные зависимости логарифма динамического модуля упругости, модуля потерь и тангенса угла механических потерь (а, в) и динамического модуля упругости (б, г) для исходного эпоксидного полимера (а, б) и композита, содержащего 50 масс. ч. омиакарба (в, г), после их экспозиции в кипящей воде в течение трех часов.

Таблица 5 – Влияние режимов отверждения эпоксидных композиционных материалов и экспозиции в кипящей воде на их динамические механические свойства

Наполнитель		Параметр			
		E'' ₂₅ , МПа ¹⁾	E'' ₁₀₀ , МПа ¹⁾	tg δ ₂₅ ²⁾	tg δ ₁₀₀ ²⁾
Исходный образец ³⁾	режим I	18	115	0,003	0,28
	режим II	41	22	0,029	0,026
	кипячение	53	23	0,032	0,022
Омиакарб ⁴⁾	режим I	20	465	0,025	0,92
	режим II	50	37	0,036	0,027
	кипячение	110	51	0,072	0,044
Кварцевая мука ⁴⁾	режим I	100	244	0,060	0,61
	режим II	96	47	0,049	0,029
	кипячение	215	74	0,077	0,036

¹⁾ Модуль потерь при температуре 25 и 100 °С соответственно.

²⁾ Тангенс угла механических потерь при 25 и 100 °С соответственно.

³⁾ 100 масс. ч. ЭД-20 + 12 масс. ч. ДЭТА.

⁴⁾ содержание наполнителя 50 масс. ч.

коэластичное (для них T_c^* ниже 86 °С), который, как хорошо известно [2, 4, 5, 12], всегда сопровождается значительными потерями механической энергии.

Обобщая результаты исследований, приведенных в табл. 2–4, отметим, что при введении наполнителей одни параметры, определенные методом динамической механической спектроскопии, а именно модули $E'_{25^\circ\text{C}}$, $E'_{\text{в.з.}}$, E''_M существенно возрастают, а другие ($\text{tg } \delta_m$, $T_{\text{tg}\delta m}$, $T_{E''_M}$, T_c^H , T_c^K) изменяются довольно мало. Температура T_c^K , хотя и несколько выше, но достаточно хорошо коррелирует с температурой максимума тангенса угла механических потерь. Величина максимума $\text{tg } \delta$ практически не изменяется при добавлении наполнителя. Хотя если бы потери были обусловлены только движением молекул полимера, то для наполненного полимера максимум $\text{tg } \delta$ должен быть меньше в соответствии с соотношением Нильсена [12]:

$$\text{tg } \delta_k \approx \text{tg } \delta_n \cdot \nu_n, \quad (6)$$

где k – композит (наполненный полимер);
 ν_n – объемная доля полимера.

Очевидно, если в ненаполненном полимере $\nu_n = 1$, то в наполненном $\nu_n = 1 - \nu_n$, где ν_n – объемная доля наполнителя. Как видно из табл. 2, небольшое снижение максимального значения тангенса угла механических потерь (и при этом меньшее, чем предсказывает соотношение Нильсена) наблюдается для нормкаля-2 и микробарита. Для омиакарба имеет место даже увеличение $\text{tg } \delta_m$ (значение $\text{tg } \delta_k$ в точке максимума) по сравнению с базовым образцом. Это свидетельствует о том, что в наполненном полимере происходит дополнительное рассеяние механической энергии, источником которого может быть, например, трение между частицами наполнителя или между наполнителем и полимером. При содержании молотого карбоната кальция, равном 50 масс. ч., его объемная доля составляет около 0,17. Тогда $\nu_n = 0,83$, а $\text{tg } \delta_k \approx 1,052 \cdot 0,83 = 0,873$, что хорошо согласуется с экспериментальным значением $\text{tg } \delta_m$ только для образца, содержащего нормкаль-2. Но при увеличении содержания и этого наполнителя до 100 масс. ч. (объемная доля 0,29) экспериментальная величина $\text{tg } \delta_m$, равная 1,026, существенно превышает расчетное значение, равное 0,746.

Экспериментальные величины динамического модуля упругости достаточно хорошо согласуются со значениями, рассчитанными по формуле:

$$E'_k = E'_n \nu_n + A \cdot E_n \cdot \nu_n, \quad (7)$$

где E'_n , E_n и E'_k – динамические модули упругости исходного полимера, наполнителя и композита соответственно;
 ν_n и ν_n – объемные доли полимера и наполнителя соответственно;

A – эмпирическая константа, зависящая от степени адгезии между наполнителем и матрицей.

Так, при условии $A = 0,115$ для композиции, содержащей нормкаль-2 в количестве 50 масс. ч., имеем расчетное значение $E'_k = 2,60$, а в эксперименте – 2,65 (при 25 °С). Для композиции, содержащей 100 масс.ч. нормкаля, эти величины соответственно равны 3,15 и 3,03.

Поведение динамического модуля упругости в высокоэластичном состоянии $E'_{\text{в.з.}}$, достаточно хорошо может быть описано аналитической зависимостью Гута-Смолвуда [12]:

$$E_k = E_n(1 + 2,5\nu_n + 14,1\nu_n^2), \quad (8)$$

где E_k и E_n – соответственно динамические модули упругости наполненного и исходного полимера,
 ν_n – объемная доля наполнителя в полимере.

Для образцов, отверженных по режиму I при содержании наполнителя 50 и 100 масс. ч., расчет дает значения модуля $E'_{\text{в.з.}}$ 105,2 и 167,1 МПа соответственно, что достаточно хорошо согласуется с экспериментальными величинами (82,8 и 209,1 МПа для образцов, содержащих кварцевую муку).

Более высокий уровень механических потерь в образце, подвергшемся кипячению в воде, может быть объяснен спецификой действия сорбированной влаги на свойства полимерной матрицы. Прямой эксперимент по определению влияния воды на величину $\sigma_{\text{вн}}$ свидетельствуют о довольно ощутимом увеличении данного параметра (табл. 6). Одновременно возрастают когезионная прочность и деформация при разрыве. Все это позволяет предположить, что наличие в отверждающейся системе воды приводит к формированию более плотной химической сетки. Результаты измерения степени отверждения эпоксидного полимера (ЭП) подтверждают это предположение (табл. 6).

Таблица 6 – Влияние воды на механические свойства и степень отверждения ЭП, отвержденного ДЭТА

Содержание воды в полимере, масс. ч	$\sigma_{\text{вн}}$ (МПа) при температуре, °С		σ_p , МПа	ϵ_p , %	Степень отверждения ЭП, %
	20	-60			
0	3,1	6,1	30	0,9	72,7
0,5	4,1	9,3	34	1,0	78,1
1,0	5,3	11,8	37	1,1	81,7

Сложный характер влияния воды на степень превращения эпоксидных групп на уровень внутренних напряжений и деформационно-прочностные свойства может быть объяснен с учетом предложенного ранее механизма [15–17] влияния жидких сред на свойства ЭП. Его сущность состоит в предположении наложения эффектов пластификации и резкого ускорения процесса доотверждения полимера на глубоких стадиях превращения реакционноспособных групп. Авторами [15–17] высказано предположение, что сорбированная полимером жидкость ослабляет физические связи, что приводит к увеличению интенсивности молекулярного движения. Вследствие этого повышается вероятность контакта непрореагировавших реакционноспособных (эпоксидных и аминных) групп, а следовательно, и образование дополнительных химических сшивок.

ВЫВОДЫ

Проведено системное исследование динамических механических свойств эпоксидных полимеров в зависимости от химической природы, размера частиц и концентрации дисперсных наполнителей, представляющих собой молотый карбонат кальция, изготовленный из мрамора высокой степени чистоты и белизны. Показано, что при введении наполнителей модули упругости и потерь существенно возрастают. В то же время абсолютная величина максимума тангенса угла механических потерь и температура, при которой он наблюдается, при введении наполнителя изменяются довольно мало. Установлено, что температура конечного участка перехода полимера из стеклообразного в высокоэластичное состояние достаточно хорошо согласуется с температурой максимума тангенса угла механических потерь. Предположено, что в наполненном полимере происходит дополнительное рассеяние механической энергии, которое может быть связано с трением частиц наполнителя между собой и/или полимерной матрицей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ферри, Дж. Вязкоупругие свойства полимеров [Текст] / Дж. Ферри. – М. : Издательство, 1963. – 392 с.
2. Перепечко, И. И. Акустические методы исследования полимеров [Текст] / И. И. Перепечко. – М. : Химия, 1973. – 296 с.
3. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учебное пособие [Текст] / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин [и др.], под ред. А. А. Берлина. – СПб. : Профессия, 2008. – 560 с.
4. Уорд, И. Механические свойства твердых полимеров [Текст] / И. Уорд ; Пер. с англ. под ред. А. Я. Малкина. – М. : Химия, 1975. – 350 с.
5. Ван Кревелен, Д. В. Свойства и химическое строение полимеров [Текст] / Д. В. Ван Кревелен ; Пер. с англ. под ред. А. Я. Малкина. – М. : Химия, 1976. – 416 с.
6. Кочергин, Ю. С. Свойства эпоксидных композиционных материалов, наполненных карбонатом кальция [Текст] / Ю. С. Кочергин, О. С. Попова, Т. И. Григоренко // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2017. – № 2. – С. 53–56.
7. Малкин, А. Я. Методы измерения механических свойств полимеров [Текст] / А. Я. Малкин, А. А. Аскадский, В. В. Коврига. – М. : Химия, 1978. – 336 с.
8. Волосков, Г. А. Установка для исследования остаточных напряжений в материалах на основе отверждающихся синтетических смол [Текст] / Г. А. Волосков, В. А. Липская // Заводская лаборатория. – 1976. – № 10. – С. 1264–1266.
9. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции [Текст] / Ю. С. Зайцев, Ю. С. Кочергин, М. К. Пактер, Р. В. Кучер. – Киев : Наук. думка, 1990. – 200 с.
10. Аскадский, А. А. Деформация полимеров [Текст] / А. А. Аскадский. – М. : Химия, 1973. – 448 с.
11. Аскадский, А. А. Химическое строение и физические свойства полимеров [Текст] / А. А. Аскадский, Ю. И. Матвеев. – М. : Химия, 1983. – 240 с.
12. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты [Текст] / Дж. Мэнсон, Л. Сперлинг ; Пер. с англ. под ред. Ю. К. Годовского. – М. : Химия, 1979. – 440 с.
13. Ли, Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам [Текст] / Х. Ли, К. Невилл. – М. : Химия, 1973. – 416 с.

14. Химические реакции полимеров [Текст] : В 2-х томах. Т. 2 / Под ред. Е. Фетгеса ; Пер. с англ. под ред. З. А. Роговина. – М. : Мир, 1967. – 403 с.
15. Ускорение процесса отверждения эпоксидных полимеров в воде на глубоких стадиях превращения [Текст] / Ю. С. Кочергин, Т. А. Кулик, Ю. С. Зайцев, А. А. Аскадский // Кинетика и механизм макромолекулярных реакций [Текст] : тезисы всесоюзного совещания 10-12 января 1984 г. / АН СССР, Науч. совет по высокомолекуляр. соединениям, Отд-ние Ин-та хим. физики. – Черногоровка (Моск. обл.) : ОИХФ АН СССР, 1984. – С. 25.
16. Механизм влияния воды на свойства эпоксиполимеров [Текст] / Ю. С. Кочергин, Т. А. Кулик, А. Ф. Прядко [и др.] // Пластические массы. – 1985. – № 11. – С. 29–31.
17. Воздействие жидких сред на свойства эпоксидно-каучуковых полимеров [Текст] / Т. А. Кулик, А. Ф. Прядко, Ю. С. Кочергин [и др.] // Пластические массы. – 1986. – № 12. – С. 19–20.

Получено 30.01.2018

Ю. С. КОЧЕРГИН ^a, О. Е. САМОЙЛОВА ^b, О. С. ПОПОВА ^a
В'ЯЗКОПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ ПОЛІМЕРНИХ
МАТЕРІАЛІВ, НАПОВНЕНИХ МЕЛЕНИМ КАРБОНАТОМ КАЛЬЦІЮ

^a ДО ВПО «Донецький національний університет економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського», ^b ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури»

Анотація. Дослідження в'язкопружних властивостей полімерів динамічним механічним методом має велике теоретичне і прикладне значення. Динамічні механічні властивості, особливо механічні втрати, вельми чутливі до всіх типів температурних переходів, релаксаційних процесів, структурних неоднорідностей і особливостей морфологічних структур багатофазних систем, сумішей полімерів і наповнених полімерних композицій. У широкому температурному інтервалі досліджені динамічні механічні властивості композиційних матеріалів на основі епоксидних полімерів, наповнених меленим карбонатом кальцію залежно від розмірів і концентрації наповнювача, режиму затвердіння і впливу водного середовища. Показано, що наповнення композиції сприяє підвищенню динамічного модуля пружності і модуля втрат, а також температур, відповідних максимальним значенням модуля втрат і тангенса кута механічних втрат.

Ключові слова: епоксидні композиційні матеріали, мелений карбонат кальцію, в'язкопружні властивості, динамічний механічний метод, режим затвердіння.

YURIY KOCHERGIN ^a, ELENA SAMOYLOVA ^b, OKSANA POPOVA ^a
VISCOELASTIC PROPERTIES OF EPOXY RESIN MATERIALS FILLED WITH
GROUND CALCIUM CARBONATE

^aTurgan-Baranovsky Donetsk National University of Economics and Trade, ^b Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Abstract. The study of viscoelastic properties of polymers dynamic mechanical method is of great theoretical and practical importance. Dynamic mechanical properties, especially mechanical losses, very sensitive to all types of thermal transitions, relaxation processes, structural heterogeneities and characteristics of morphological structures of multiphase systems such as partially-crystalline polymers, mixtures of polymers and filled polymer compositions. In a wide temperature interval investigated the dynamic mechanical properties of composite materials based on epoxy polymers filled with ground calcium carbonate, depending on the size and concentration of filler, mode of curing and exposure of the aquatic environment. It is shown that the filling of the composition contributes to the increase in dynamic modulus of elasticity and modulus of losses and the temperatures corresponding to the maximum values of modulus and loss tangent of mechanical losses.

Key words: epoxy composite materials, ground calcium carbonate, viscoelastic properties, dynamic mechanical method, mode of curing.

Кочергин Юрий Сергеевич – доктор технических наук, профессор кафедры общинженерных дисциплин ГО ВПО «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михайла Туган-Барановского». Научные интересы: технология, модификация и физико-механика полимерных композиционных материалов.

Самойлова Елена Эдуардовна – кандидат технических наук, доцент кафедры прикладной химии ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: физико-химические исследования полимерных композиционных материалов.

Попова Оксана Сергеевна – старший преподаватель кафедры товароведения и экспертизы непродовольственных товаров ГО ВПО «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского». Научные интересы: модификация эпоксидных клеевых композиций, направленная на повышение их потребительских, в том числе физико-механических и адгезионных свойств. Исследование проблем развития ассортимента эпоксидных клеящих средств; инновационные подходы к оценке качества эпоксидных клеев.

Кочергін Юрій Сергійович – доктор технічних наук, професор кафедри загальноінженерних дисциплін ДО ВПО «Донецький національний університет економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського». Наукові інтереси: технологія, модифікація і фізико-механіка полімерних композиційних матеріалів.

Самойлова Олена Едуардівна – кандидат технічних наук, доцент кафедри прикладної хімії ДОНУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: фізико-хімічні дослідження полімерних композиційних матеріалів.

Попова Оксана Сергіївна – старший викладач кафедри товарознавства та експертизи непродовольчих товарів ДО ВПО «Донецький національний університет економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського». Наукові інтереси: модифікація епоксидних клейових композицій, що спрямована на підвищення їх споживчих, у тому числі фізико-механічних і адгезійних властивостей. Дослідження проблем розвитку асортименту епоксидних клеючих засобів; іноваційні підходи до оцінки якості епоксидних клеїв.

Kochergin Yuriy – D. Sc. (Chem. Sc.), Professor, Commodity Research and Expertise of Non Foodstuff Department, Turgan-Baranovsky Donetsk National University of Economics and Trade. Scientific interests: technology, modification, physics and mechanics of polymer composition materials.

Samoylova Elena – Ph. D. (Eng.), Associate Professor, Applied Chemistry Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: physicochemical studies of polymer composite materials

Popova Oksana – senior lecturer, Commodity Research and Expertise of Non Foodstuff Department, Turgan-Baranovsky Donetsk National University of Economics and Trade. Scientific interests: modification of epoxy adhesive compositions oriented to the increase of their consuming, including physical and mechanical and adhesion properties. Development studies range of epoxy adhesive means, innovative approaches to assessing the quality of epoxy adhesives.