

Чернявська Тетяна Василівна, аспірант, Херсонська державна морська академія, м. Херсон.
ORCID: 0000-0003-4019-9715

ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ, НАПОВНЕНИХ ФІТИНОВОЮ КИСЛОТОЮ

Для формування композитних матеріалів і захисних покриттів для транспортної галузі використовують епоксидний діановий олігомер ЕД-20, поліетиленполіамін ПЕПА та мікродисперсні часточки фітинової кислоти. Досліджено залежність вмісту мікродисперсного порошку на адгезійні, фізико-механічні властивості та теплостійкість епоксидних композитів. Отримані результати досліджень фізико-механічних властивостей композитних матеріалів узгоджуються з результатами випробувань зразків з адгезійними характеристиками, що свідчить про їх достовірність.

Ключові слова: епоксидний композит, модуль пружності, ударна в'язкість, руйнівні напруження при згинанні, теплостійкість

Постановка проблеми. Судна сучасного флоту завдяки значній автономності плавання відзначаються не лише надійністю деталей обладнання, але і їх ремонтоздатністю, у тому числі за умов рейсу. У цьому плані актуальним є використання полімерних композитних матеріалів і захисних покриттів на їх основі. Незважаючи на широкий спектр відомих на сьогодні полімерних композитів найбільш поширеними є антикорозійні адгезиви на основі епоксидних олігомерів. Під час формування таких матеріалів на стадії зшивання до в'язучого вводять різного роду додавання, які забезпечують підвищення ступеня гелеутворення гетерогенних систем та, як наслідок, призводять до поліпшення їх властивостей. При цьому слід зазначити, що сучасні судна піддаються впливу динаміки кліматичних навантажень внаслідок роботи у різних часових поясах у невеликому часовому проміжку. Це передбачає експлуатацію як корпусів суден, так машин і механізмів під впливом динаміки критичних температур, що призводить до швидкого старіння обладнання. В першу чергу, це стосується захисних антикорозійних покриттів, які піддаються впливу водночас динамічних механічних і термічних навантажень. Тому дослідження й аналіз адгезійних, механічних, теплофізичних властивостей полімерних покриттів за різних умов експлуатації є актуальною задачею забезпечення надійності деталей і транспортних засобів у цілому.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Авторами робіт [1-3] показано, що створення нових матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками є неможливим без розуміння механізму взаємодії на межі поділу фаз «захисне покриття – металева основа» та «полімерна матриця – наповнювач», що є основою реалізації хімічних та фізичних зв'язків, які визначають довговічність матеріалів. Для реалізації наведеного вище до полімерного в'язучого вводять активні до взаємодії дисперсні часточки наповнювача. Важливим є наявність на поверхні додавань активних груп, які під час полімеризації матриці формують значну кількість зв'язків на одиницю об'єму полімеру. У роботах [1-5] показано, що перспективним є використання порошків із часточок незначної дисперсності. Враховуючи це, важливим є виконання досліджень стосовно визначення оптимального вмісту активної до міжфазової взаємодії фітинової кислоти під час формування захисних полімерних покриттів для поліпшення адгезійних і механічних властивостей деталей транспортної галузі.

Мета роботи – дослідження впливу вмісту фітинової кислоти на адгезійні та механічні властивості епоксидних композитів для транспортної галузі.

Матеріали та методика дослідження. Вихідним матеріалом для формування полімерної матриці вибрано епоксидно-діанову смолу марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), яка є високов'язкою прозорою рідиною, що твердне за кімнатної або підвищеної температури без зовнішнього тиску. Можливість тверднення таких смол без виділення побічних продуктів забезпечує малу усадку, високу щільність та низьку пористість матеріалів, що важливо під час роботи виробів з композитів та захисних покриттів на їх основі у складних умовах.

Для тверднення епоксидних композицій застосовано поліетиленполіамін – ПЕПА (ТУ 6-02-594-70), який призначено для структуроутворення епоксидних смол за кімнатної та пониженої температури в умовах підвищеної вологості. Зшивали композити, вводячи твердник до композиції за стехіометричним співвідношенням компонентів за вмістом – ЕД-20 : ПЕПА – 100 : 10.

Для поліпшення властивостей композитів використовували часточки фітинової кислоти дисперсністю 8...10 мкм з молекулярною формулою: $C_6H_{18}O_{24}P_6$ і молярною масою 660,04 г/моль.

Фітинова кислота (або міо-інозінгексафосфорна кислота) є складним ефіром циклічного шестиатомного поліспирту міо-інозиту (або міо-інозиту) та і шести залишків ортофосфорної кислоти. Повна назва даної сполуки точно характеризує її хімічну будову: вставка «міо» вказує на певну орієнтацію гідроксильних груп щодо інозінгексафосфорного кільця, префікс «гекса» (на відміну від «гекса») означає, що фосфатні групи не пов'язані між собою. Загальний вигляд структури у вигляді хімічних зв'язків фітинової кислоти наведено на рис. 1. Фосфати інозиту складаються з інозінгексафосфорного кільця та, як мінімум, однієї фосфатної групи. До інозінгексафосфорного кільця за допомогою складнофітинових зв'язків приєднано шість фосфатних груп.



Рисунок 1 – Загальний вигляд хімічних зв'язків фітинової кислоти

Технологія формування епоксидних композитів полягає у наступному. На початковому етапі підігривають епоксидну смолу до температури $T = 353 \pm 2$ К, піддають витримці у тепловому полі впродовж часу $\tau = 20 \pm 0,1$ хв. Далі гідродинамічно суміщають смолу з дисперсним наповнювачем впродовж $\tau = 10 \pm 0,1$ хв., після чого виконують ультразвукову обробку (УЗО) композиції впродовж $\tau = 1,5 \pm 0,1$ хв. Після охолодження суміші до кімнатної температури ($\tau = 60 \pm 5$ хв.) вводять твердник і перемішують композицію впродовж $\tau = 5 \pm 0,1$ хв.

Досліджували адгезійну міцність, руйнівні напруження та модуль пружності за згинанням, ударну в'язкість і теплостійкість композиту.

Вивчали вплив вмісту доданків різної природи на адгезійні властивості композитів до металевої основи. При цьому вимірювали руйнівні напруження («метод грибків») за рівномірного відриву пари склеєних зразків відповідно до ГОСТ 14760-69 (рис. 2). Адге-

зійну міцність досліджували на автоматизованій розривній машині УМ-5 за швидкості навантаження $v = 10$ Н/с. Діаметр робочої частини сталевих зразків становив $d = 25$ мм.

Руйнівні напруження за згинанням визначали відповідно до ГОСТу 4648-71, а модуль пружності за згинанням – відповідно до ГОСТу 9550-81. Досліджені зразки мають довжину $l = 120 \pm 2$ мм, ширину $b = 15 \pm 0,5$ мм і висоту $h = 10 \pm 0,5$ мм.

Ударну в'язкість визначали методом Шарпі згідно ГОСТу 4647-80. Метод ґрунтується на випробуванні, коли зразок, що поміщають на двох опорах, зазнає удару маятника, причому лінія удару знаходиться посередині між опорами та безпосередньо навпроти надрізу у разі зразків із надрізом. Досліджені зразки мають розміри: $(63,5 \times 12,7 \times 12,7) \pm 0,5$ мм з відстанню між опорами $40 \pm 0,5$ мм.

Відхилення значень показників адгезійних і фізико-механічних властивостей композитів під час досліджень становить 4...6% від номінального.

Теплостійкість (за Мартенсом) композиту визначали відповідно до ГОСТу 21341-75.

Обговорення результатів експерименту. Як було зазначено вище, важливим для покращення властивостей матеріалів, призначених для підвищення надійності та ремонтоздатності засобів транспорту, є використання хімічно-активних до міжфазової взаємодії дисперсних наповнювачів. У цьому плані цікавим є застосування як модифікуючого додання дисперсних часточок фітинової кислоти. Фітинова кислота є органічним екологічно чистим продуктом, активним до фізико-хімічної взаємодії з органічними та синтетичними речовинами, що, на наш погляд, поліпшить механічні і теплофізичні властивості захисних покриттів. Вважали, що завдяки активності поверхні часточок та їх незначній дисперсності ($d = 8...10$ мкм) доцільно вводити до епоксидного олігомеру додання за гомеопатичного вмісту [у кількості 0,25...1,00 масових часточок (мас.ч.) на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20].

Експериментально встановлено (рис. 2, а), що для вихідної епоксидної матриці адгезійна міцність становить $\sigma_a = 24,8$ МПа. Введення часточок фітинової кислоти у кількості $q = 0,25$ мас.ч. забезпечує підвищення адгезійної міцності за відриванням до $\sigma_a = 31,5$ МПа. Надалі збільшення вмісту наповнювача до $q = 0,50...1,00$ мас.ч. призводить до зниження показників адгезійної міцності композиту до $\sigma_a = 28,8...30,8$ МПа. Вважали, що це зумовлено тим, що конформація фітинової кислоти є стерично стабільною та має одну осьову та п'ять екваторіальних груп. За взаємодії під час структуроутворення композиту може відбуватися змінювання конформації, в результаті чого створюються п'ять осьових груп і одна екваторіальна група. Подібне перетворення відбувається з функціональними групами за атомів фосфору, оскільки такі групи утворюють «хелатуючу клітку», стабілізовану катіонами, що сприяє кристалізації фітинової кислоти в міо-конформації. Це забезпечує активну міжфазову взаємодію груп фітинової кислоти та гідроксильними групами епоксидної смоли, що призводить до підвищення ступеня зшивання матриці та показників її адгезійної міцності.

Додатково досліджували фізико-механічні властивості модифікованих епоксидних композитів. Показано (рис.2,б), що руйнівні напруження для епоксидної матриці становлять $\sigma_{32} = 48,0$ МПа. Введення часточок наповнювача за вмістом $q = 0,25$ мас.ч. призводить до суттєвого збільшення показників даної характеристики, адже руйнівні напруження зростають у 1,7 разів (від $\sigma_{32} = 48,0$ МПа до $\sigma_{32} = 80,3$ МПа). Надалі збільшення вмісту наповнювача до $q = 0,50...1,00$ мас.ч. зумовлює незначне погіршення когезійної міцності матеріалів, оскільки руйнівні напруження за згинанням становлять $\sigma_{32} = 76,4...80,3$ МПа. Окрім того, за результатами досліджень модуля пружності розроблених матеріалів встановлено, що введення додань практично не впливає на показники даної характеристики матеріалів, оскільки модуль пружності епоксидних матеріалів залишається на рівні показника епоксидної матриці, що становить $E = 2,8$ МПа (рис. 2,в).

Перспективним з точки зору впровадження розроблених матеріалів у транспортній галузі є їх поліпшені показники міцності за ударом. Тому вважали за необхідне виконання досліджень ударної в'язкості епоксидних композитів з вибраним наповнювачем. Експериментально встановлено (рис. 2, г), що для епоксидної матриці ударна в'язкість становить $W = 7,4$ кДж/м². Введення активних часточок наповнювача за вмістом $q = 0,25$ мас.ч. забезпечує збільшення міцності композиту за ударом у 1,5 разів (від $W = 7,4$ кДж/м² для вихідної матриці до $W = 10,9$ кДж/м²). Несуттєве зменшення ударної в'язкості КМ виявлено за збільшення вмісту додавання. Зокрема, під час введення до епоксидного олігомера часточок ФК у кількості $q = 0,50 \dots 1,00$ мас.ч. формуються матеріали, які відзначаються наступними показниками ударної в'язкості – $W = 10,3 \dots 10,5$ кДж/м².

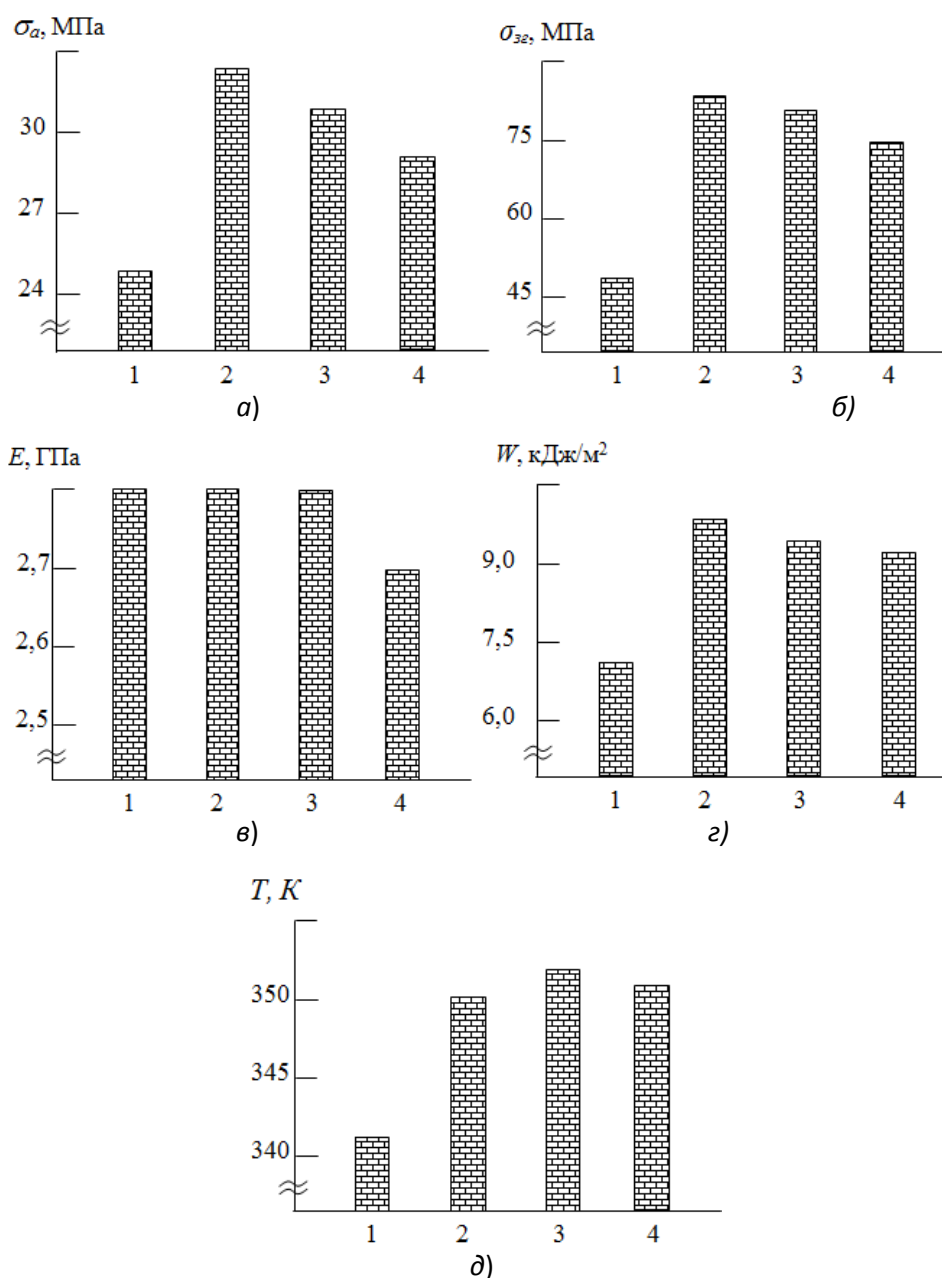


Рисунок 2 – Фізико-механічні властивості та теплостійкість модифікованих композитів залежно від вмісту фітинової кислоти: 1 - епоксидна матриця (контрольний зразок); 2 - 0,25 мас.ч.; 3 - 0,50 мас.ч.; 4 - 1,00 мас.ч. а) адгезійна міцність за відриванням, σ_a , МПа; б) руйнівні напруження за згинанням, $\sigma_{зr}$, МПа; в) модуль пружності за згинанням, E , ГПа; г) ударна в'язкість, W , кДж/м²; д) теплостійкість, T , К

Епоксидні покриття чи об'єкти можна застосовувати для відновлення деталей, які піддають експлуатації за підвищеної температури, тому важливим та актуальним є дослідження їх теплофізичних властивостей, зокрема теплостійкості. Виходячи з цього, на завершальному етапі аналізували показники теплостійкості (за Мартенсом) композиту залежно від кількості фітинової кислоти. Встановлено (рис. 2, д), що теплостійкість епоксидної матриці становить $T = 341$ К. Введення часточок наповнювача, незалежно від вмісту забезпечує підвищення теплостійкості матеріалів до $T = 350 \dots 352$ К. Можна констатувати, що фітинову кислоту можна використовувати за незначного вмісту у епоксидних композитах для поліпшення не лише фізико-механічних, але й теплофізичних властивостей матеріалів.

Висновки. Експериментально доведено, що для формування матеріалів з поліпшеними адгезійними та когезійними властивостями необхідно використовувати композицію наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 ($q = 100$ мас.ч.), твердник поліетиленполіамін ПЕПА ($q = 10$ мас.ч.), наповнювач фітинова кислота ($q = 0,25$ мас.ч.). Формування такого матеріалу забезпечує порівняно з вихідною епоксидною матрицею підвищення наступних показників фізико-механічних та теплофізичних властивостей композитів:

- адгезійної міцності – від $\sigma_a = 24,8$ МПа до $\sigma_a = 31,5$ МПа;
- руйнівних напружень при згинанні – від $\sigma_{3z} = 48,0$ МПа до $\sigma_{3z} = 80,3$ МПа;
- ударної в'язкості – від $W = 7,4$ кДж/м² до $W = 10,9$ кДж/м²;
- теплостійкості (за Мартенсом) – від $T = 341$ К до $T = 350$ К.

Слід зазначити, що модуль пружності такого матеріалу не змінюється порівняно з вихідною епоксидною матрицею та становить $E = 2,8$ ГПа. Одержаний композит доцільно використовувати для відновлення засобів транспорту, які експлуатують за звичайної та підвищеної температури.

Бібліобліографічний перелік

1. Buketov A. V., Zinchenko D. O., Smetankin S. O. Nanommodified dispersed particles- and synthetic fibers-filled epoxy composite materials for the metal-polymer tribosystems of transport vehicles *Nanomechanics Science and Technology*. 2017. Vol. 8. Pp. 41-54.
2. Buketov A., Maruschak P., Saponov O. Enhancing performance characteristics of equipment of sea and river transport by using epoxy composites. *Transport*. 2016. Vol. 31(3). Pp. 333-342.
3. Sizonenko O., Baglyuk G., Torpakov A. Variation in the particle size of Fe–Ti–B₄C powders induced by high-voltage electrical discharge / *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2012. Vol. 51, No. 3. Pp. 129-136.
4. Method of preparation of blend for poroshka titana aluminium matrix / O. Syzonenko, E. Sheregii, S. Prokhorenko etc. *Composites by high voltage electric discharge. Machines. Technologies. Materials*. 2017. Vol. 11, No. 4. Pp. 171-173.
5. Сизоненко О. Н., Трегуб В. А., Тафтай Э. И. Моделирование и анализ электроразрядных процессов в слое порошка титана в керосине *Вісник українського матеріалознавчого товариства*. Київ. 2014. Вип. 7. С. 55-61.

References

1. Buketov A. V. Zinchenko D. O., Smetankin S. O. Nanommodified dispersed particles- and synthetic fibers-filled epoxy composite materials for the metal-polymer tribosystems of transport vehicles. *Nanomechanics Science and Technology*. 2017. vol. 8. pp. 41-54.
2. Buketov A., Maruschak P., Saponov O.. Enhancing performance characteristics of equipment of sea and river transport by using epoxy composites. *Transport*. 2016. vol. 31(3). pp. 333-342.
3. Sizonenko O, Baglyuk G., Torpakov A. Variation in the particle size of Fe–Ti–B₄C powders induced by high-voltage electrical discharge. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2012. vol. 51, no. 3. pp. 129-136.

4. Syzonenko O. Sheregii E., Prokhorenko S. Method of preparation of blend for aluminium matrix. *Composites by high voltage electric discharge. Machines. Technologies. Materials*. 2017. vol. 11, no. 4. pp. 171-173.
5. Sizonenko O. N., Tregub V. A., Taftay E. I. Modelirovanie i analiz elektrorazryadnykh prozessov v sloe poroshka titana v kerosine / *Visnyk Ukrainського materialoznavchogo tovarystva*. Kyiv, 2014. vol. 7. pp. 55-61.

Chernyavska Tatiana, postgraduate, Kherson state sea academy, c. Kherson.

PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITES, IMPREGNATED BY PHYTIC ACID

Epoxy diane oligomer ED-20, polyethylene polyamine PEPA hardener and microdispersed particles of phytic acid were used to form composite materials and protective coatings for the transport industry. It is important to improve the properties of materials designed to increase the reliability and repair of vehicles, is the use of chemically active to the interfacial interaction of dispersed fillers. In this regard, it is interesting to use as a modifying additive dispersed particles of phytic acid. Phytic acid is an organic environmentally friendly product, active in physico-chemical interaction with organic and synthetic substances, which will improve the mechanical and thermophysical properties of protective coatings. It was believed that due to the activity of the surface of the particles and their slight dispersion ($d = 8... 10 \mu\text{m}$) it is advisable to introduce into the epoxy oligomer additive at homeopathic content (in the amount of 0.25...1.00 parts by weight per 100 parts by weight of epoxy oligomer ED-20). The dependence of the microdispersed powder content on the adhesive, physical and mechanical properties and heat resistance of epoxy composites has been studied. It is proved that for the formation of a composite material or protective coating with improved adhesion and cohesion properties, the optimal content of particles is 0.25 wt. h. per 100 parts by weight epoxy oligomer ED-20. Such materials are characterized by increased mechanical strength and the ability to withstand static and shock loads, as their properties are significantly increased compared to the properties of the matrix material. The results of experimental studies of the physical and mechanical properties of composite materials are in good agreement with the results of tests of samples with adhesive characteristics, which indicates their reliability.

Стаття надійшла: 02.11.2020 р.