

# МЕХАНІЗАЦІЯ СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА

УДК 667.64:678.026

## ВПЛИВ ПРОЦЕСІВ РЕЛАКСАЦІЇ НА В'ЯЗКОПРУЖНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ АРМОВАНИХ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ

*Букетов А.В., Стухляк П.Д., Чихіра І.В., Сай В.З.*

Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

*У роботі досліджено вплив часових параметрів на молекулярну рухливість армованої епоксидної матриці, що містить дисперсні наповнювачі. Встановлено вплив природи волокнистого і дисперсного наповнювача на ступінь зшивання полімерної матриці у поверхневих шарах. Обґрунтовано перспективність використання досліджуваних матеріалів у вузлах тертя сільськогосподарських машин і механізмів.*

**Вступ.** Наукові основи отримання полімерних композитних матеріалів для вузлів тертя базуються на дослідженні фізико-хімічних процесів на межі поділу фаз “олігомер-тверде тіло”. Важливе значення при формуванні композитів має структурування в'язучого у шарах на межі поділу фаз навколо поверхні наповнювача. У зв'язку з цим дослідження поверхневих явищ у композитних матеріалах на стадії їх формування є актуальним завданням при створюванні гетерогенних систем [1].

Останнім часом розроблено ряд матеріалів на основі терморезистивних смол, що мають високі експлуатаційні характеристики. Такі полімери при зшиванні утворюють просторово-граткову структуру, що забезпечує високу температуру фазового переходу і підвищений поріг термодеструкції. Це дозволяє використовувати матеріали на їх основі у вузлах тертя. Перспективним у цьому плані є використання у якості в'язучих епоксидних смол. Загальновідомо, що підвищення фізико-механічних та антифрикційних властивостей матеріалів досягають внаслідок армування олігомерних в'язучих волокнами різної природи або наповнення матриць мінеральними добавками. Зокрема, при формуванні композитів антифрикційного призначення використовують вуглецеві, скляні, металеві, базальтові волокна. Крім того, введення у в'язуче мінеральних наповнювачів при оптимальних концентраціях дозволяє суттєво підвищити його експлуатаційні властивості. Тому перспективним на даному етапі розвитку матеріалознавства є дослідження поверхневих явищ при формуванні “гібридних” композитів, які містять як волокнисті, так і дисперсні наповнювачі. Такі епоксидні композитні матеріали (ЕКМ) підвищать фізико-механічні властивості,

навантажувальну здатність та зносостійкість порівняно із традиційними армованими композитами.

**Матеріали та методика досліджень.** Метою роботи є дослідження молекулярної рухливості при зшиванні епоксикомполімерів, які містять волокнисті і дисперсні наповнювачі з різними хімічними та магнітними властивостями.

Об'єктом дослідження вибрано епоксидно-діановий олігомер марки ЕД-20. Як твердник вибрано поліетиленполіамін (ПЕПА). Амінний твердник дає змогу затверджувати композити при нормальних умовах. Як армуючий наповнювач використовували базальтові, вугле- та скло-волокна. Відомо [1], що властивості волокон залежать від хімічного складу їхніх поверхневих шарів. У даній роботі для отримання достовірних даних та порівняння впливу наповнювача на процеси зшивання матриці у поверхневих шарах вибрано волокна одного діаметру (9-12 мкм). З метою визначення впливу активності магнітної складової наповнювача на релаксаційні процеси у матриці при зшиванні використано дисперсні порошки феро- (газова сажа (ГС)), пара- (оксид хрому) та діамагнітної (оксид алюмінію) природи з розмірами 5-40 мкм.

**Обговорення результатів.** Фізико-хімічні і механічні властивості композитів визначаються рухливістю кінетичних одиниць олігомеру у процесі зшивання. Рухливість ланцюгів макромолекул у поверхневих шарах визначається їхньою взаємодією внаслідок контакту сегментів молекул з поверхнею наповнювача. Тому для вивчення молекулярної рухливості у в'язучому у ТДГУ ім.І.Пулюя розроблений метод дослідження матеріалів при вимушених резонансних коливаннях [2].

Дослідження молекулярної рухливості полімерних матеріалів показало, що тривимірні полімери проявляють широкий спектр процесів релаксації. Показано, що такі процеси зумовлені рухливістю ділянок ланцюгів та їхніх сегментів між вузлами тривимірної сітки полімеру. У даній роботі авторами досліджено при нормальних умовах вплив волокнистого наповнювача на в'язкопружну поведінку дисперснонаповнених епоксидних систем, використовуючи розроблений метод. Експериментальні результати показують, що на кривих залежності тангенса кута механічних втрат від тривалості зшивання в основному спостерігаються чотири максимуми у різному діапазоні часових параметрів (рис.1). Авторами [1,3] встановлено, що такі максимуми зумовлені наступними процесами релаксації:

- рухливістю основного ланцюга макромолекули та бокових сегментів;
- рухливістю сегментів ланцюгів;
- рухливістю кінетичних одиниць сегментів сітки;
- рухливістю кінетичних агрегатів груп макромолекул.

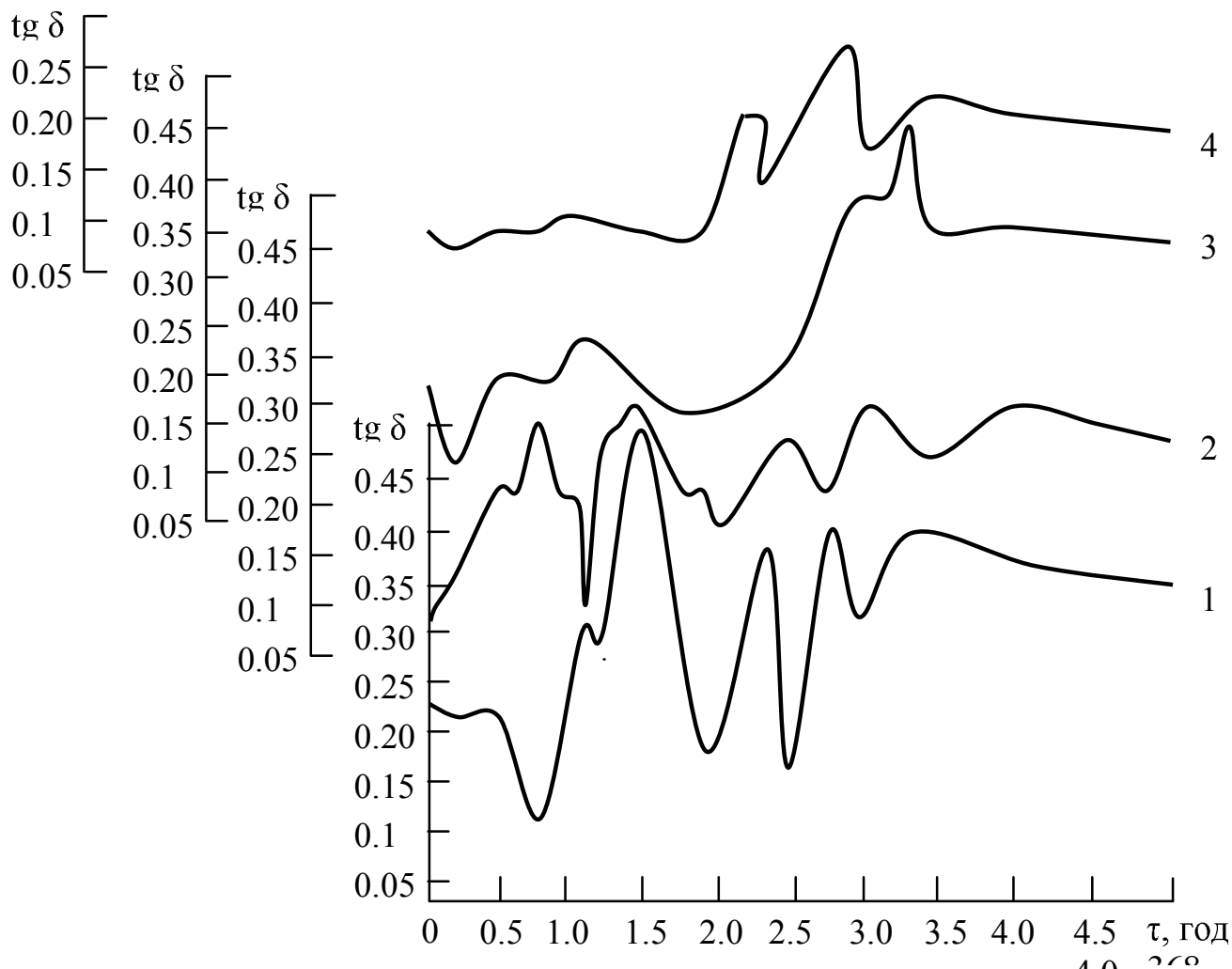


Рис. 1. Залежність тангенса кута механічних втрат від тривалості тверднення епоксидної матриці, що містить (50 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли): 1 – епоксидна матриця; 2 – оксид алюмінію; 3 – оксид хрому; 4 – газова сажа, у присутності скловолкна.

Наявність максимумів тангенса кута механічних втрат від часу тверднення композиції доказує рухливість макромолекул, пов'язаних із вказаними механізмами релаксації, у поверхневих шарах ЕКМ. Слід відмітити, що при формуванні ЕКМ утворюються поверхневі шари із властивостями, які відмінні від властивостей полімеру в об'ємі в'язучого. При цьому, внаслідок неоднорідності структури таких шарів розділяють області з високим ступенем зшивання і густиною

(адсорбційний шар) та області з меншим ступенем зшивання. Отже, величини максимумів  $\text{tg}\delta$  на отриманих кривих дозволяють дослідити сегментальні та групові релаксаційні процеси у шарах матриці навколо наповнювача.

На рис.1. показано залежність тангенса кута механічних втрат від тривалості тверднення скловолокна з вихідною дисперснонаповненою епоксидною матрицею. Максимальні показники тангенса кута механічних втрат, ширина максимумів, а також – часове зміщення максимумів втрат наповнених композицій порівняно із ненаповненим в'язким наведено у таблиці. На наш погляд, врахування ширини процесів релаксації і його абсолютного значення дозволяє більш повно оцінити молекулярну рухливість, яку характеризують в основному місцезнаходженням області процесу релаксації залежно від часу тверднення [1]. Експериментально встановлено, що на кривій залежності тангенса кута механічних втрат від часу тверднення для скловолокна і епоксидної матриці спостерігаються три чітко виражені максимуми. Це – максимум механічних втрат після 1,0-1,6 год. тверднення, який зумовлений рухливістю сегментів ланцюгів; після 1,9-2,4 год. тверднення максимум зумовлений сумісним процесом релаксації, який характеризує рухливість сегментів і бокових груп; після 2,6-2,8 год. тверднення, а також подальші незначні піки, зумовлені рухливістю бокових груп. Показано [3], що процеси релаксації бокових груп ланцюгів макромолекул можна трактувати наступним. У певному часовому діапазоні внаслідок внутрішнього тертя, зумовленого крутним моментом резонансних коливань маятника, частина сегментів ланцюгів релаксують за рахунок руйнування фізичних вузлів. При цьому, утворюються нові вузли і, відповідно знижується рухливість великих структурних кінетичних одиниць [4]. Перерозподіл вузлів фізичної природи впливає на міжмолекулярну взаємодію, а також на рухливість сегментів ланцюгів макромолекул.

Результати досліджень залежностей механічних втрат від часу тверднення для систем “скловолокно - дисперснонаповнене епоксидне в'язке” показують, що максимуми втрат, характерні для процесів релаксації бокових груп, зміщуються у бік більшого часу тверднення (таблиця, рис.1). Це пояснюють тим, що наявність у багатокомпонентній системі дисперсного наповнювача впливає на конформаційний набір макромолекул поблизу поверхні в результаті адсорбційних процесів. Авторами [1,3,4] показано, що розширення області релаксації свідчить про зменшення молекулярної рухливості і, в тому числі, – про

зменшення рухливості великих кінетичних одиниць олігомерної системи. Експериментально встановлено, що мінімальне зміщення тангенса кута механічних втрат для процесу релаксації сегментів у бік меншого часу тверднення порівняно з іншими наповненими епоксидами, а також максимальне значення тангенса механічних втрат у даній області, характерно для ЕКМ, що містять оксид алюмінію. Стосовно процесу релаксації бокових груп показано, що максимум втрат проявляється пізніше на 30хв відносно чистої матриці,  $\text{tg}\delta$  при цьому зменшується (на 0,11), а ширина піка проходження цього процесу зростає у 2,5 разів. Крім того, для систем з даним наповнювачем, на відміну від інших ЕКМ, спостерігали появу максимуму при часі тверднення – 0,4-1,0 год., що свідчить про релаксацію бокових груп ланцюга макромолекул. При цьому слід зауважити, що дані релаксаційні процеси частково накладаються на процеси релаксації сегментів. Результати досліджень, представлені у таблиці, показують, що оптимальним дисперсним наповнювачем у системі "скловолокно – матриця" є газова сажа. У цьому випадку максимум тангенса кута втрат є найнижчим при релаксації сегментів порівняно з іншими ЕКМ, а його зміщення у бік меншого часу тверднення відносно ненаповненого епоксиду є максимальним (41хв.). Це свідчить про те, що покращується взаємодія активних центрів на поверхні даного наповнювача з молекулами олігомера, так як тангенс кута механічних втрат є мінімальним і становить 0,18. Також слід зауважити, що максимум втрат при сегментальному процесі релаксації для систем з ГС, як і для ЕКМ з оксидом хрому, є розмитим і чітко не проявляються на кривих залежності тангенса кута втрат від тривалості тверднення. Припускали, що це зумовлено існуванням у полімері двох типів сегментальної рухливості: сегментів, які знаходяться у адсорбційному шарі та сегментів у інших прошарках поверхневого шару, які мають більшу рухливість. При використанні, як наповнювача, оксиду алюмінію у області релаксації сегментів спостерігали два піки. У даному ж випадку, очевидно, обидва процеси накладаються, що зумовлює появу сумарної картини процесу релаксації сегментів з одним не чітко вираженим максимумом механічних втрат. Результати досліджень процесу релаксації бокових груп показують (таблиця), що максимум кута механічних втрат суттєво не відрізняється від  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  для чистої матриці із скловолокном (різниця складає лише 0,04). Час тверднення такого матеріалу менший порівняно із ЕКМ, що містять інші наповнювачі, причому ширина його складає 29хв.. Це свідчить про

те, що уведення як наповнювача частинок ГС призводить до зменшення фізико-хімічної взаємодії у поверхневих шарах матриці. Показано [4], що більш суттєве зміщення максимуму втрат призводить до підвищення жорсткості системи, що погіршує експлуатаційні властивості матеріалу. Тому, уведення дисперсних частинок ГС призводить до пластифікації матеріалу поверхневого шару полімеру та зниження внутрішніх напружень. Це покращує фізико-механічні властивості гетерогенних матеріалів.

Таблиця. Часова характеристика процесів релаксації епоксикомпозитів

| Вид волокна        | Вид дисперсного наповнювача    | Процес релаксації сегментів |                          |                       | Процес релаксації груп |                          |                       |
|--------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------|
|                    |                                | tg δ max                    | Часове зміщення, Δτ, хв. | Ширина максимуму, хв. | tg δ max               | Часове зміщення, Δτ, хв. | Ширина максимуму, хв. |
| Скловолокно        | -                              | 0.52                        | -                        | 31                    | 0.39                   | -                        | 12                    |
|                    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.27                        | 22 ↓                     | 30                    | 0.28                   | 30 ↑                     | 30                    |
|                    | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.21                        | 27 ↓                     | -                     | 0.43                   | 35 ↑                     | 11                    |
|                    | ГС                             | 0.18                        | 41 ↓                     | -                     | 0.35                   | 17 ↑                     | 29                    |
| Вуглеволокно       | -                              | 0.24                        | -                        | 30                    | 0.47                   | -                        | 21                    |
|                    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.26                        | 16 ↓                     | 32                    | 0.69                   | 2.5 ↓                    | 12                    |
|                    | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.31                        | 13 ↓                     | 26                    | 0.88                   | 50 ↑                     | 12                    |
|                    | ГС                             | 0.48                        | 3 ↓                      | 25                    | 0.64                   | 12 ↓                     | 12                    |
| Базальтове волокно | -                              | 0.17                        | -                        | -                     | 0.28                   | -                        | 17                    |
|                    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.21                        | 52 ↓                     | 37                    | 0.27                   | 30 ↑                     | 18                    |
|                    | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.27                        | 20 ↑                     | 31                    | 0.41                   | 80 ↑                     | 47                    |
|                    | ГС                             | 0.22                        | 12 ↑                     | 36                    | 0.21                   | 15 ↓                     | 25                    |

Примітка: стрілками показано зміщення tg δ max в залежності від часу тверднення у більшу ↑ та меншу ↓ сторону відносно армованої волоконом матриці.

Аналогічні результати випробувань спостерігали при дослідженні релаксаційних процесів систем базальтового та вуглеволокна з епоксидною матрицею, яка містить ті ж дисперсні наповнювачі. Зокрема, для систем, армованих вуглеволокном, відмічено аналогічне зміщення області, яка відповідає процесу релаксації сегментів у бік низьких, а області, яка відповідає процесу релаксації бокових груп, у

бік високих показників часових параметрів зшивання ЕКМ з дисперсними наповнювачами відносно вихідного матеріалу (волокно + вихідна матриця) (таблиця). Загальний аналіз результатів розрахунку максимумів тангенса кута механічних втрат, наведених у таблиці, показує, що незалежно від природи дисперсних сполук для армованих вуглеволокном систем  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  у 1,5-2,2 рази більший, ніж у ЕКМ, які містять базальтове чи скловолокно. Це свідчить про більш низький ступінь зшивання матриці у поверхневих шарах системи “вуглеволокно - епоксидолігомер”, що пояснюють незначною адсорбційною здатністю волокна. Підтвердженням цьому є показники ширини максимумів  $\text{tg}\delta$ , які менші порівняно із базальтовими ЕКМ для сегментальної рухливості, і у 2,5-3,0 разів вужчі ширини максимумів базальтових та скловолокон для процесу релаксації груп. Таким чином, на основі отриманих результатів випробувань можна стверджувати, що армування ЕКМ вуглеволокном призводить до зменшення фізико-механічних властивостей ЕКМ порівняно із характеристиками систем, армованих базальтовим та скловолокном. Однак, незначна жорсткість та задовільні показники когезійної міцності таких епоксикомпозитів можуть бути використані при розробці матеріалів триботехнічного призначення. При цьому, на наш погляд, перспективним є комбінування волокон різної природи для створення антифрикційних матеріалів, що відзначаються високою стійкістю до спрацювання.

Щодо впливу дисперсних наповнювачів на релаксаційні процеси у системі “вуглеволокно – епоксидна матриця” можна констатувати, що зміщення областей, які відповідають процесу релаксації сегментів, для усіх ЕКМ не є суттєвим (різниця складає 5-8 хв.). Зміщення максимумів кута механічних втрат у області, яка відповідає процесу релаксації груп, також майже однакове. Виняток становить лише ЕКМ з оксидом хрому, при цьому ширина інтервалів релаксації у часі для усіх випадків однакова (12 хв.). Таку незначну різницю у зміщеннях  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  пояснюють тим, що у присутності вуглеволокна молекули епоксидного олігомеру добре взаємодіють з активними центрами на поверхні дисперсних сполук. Слід відмітити, що для ЕКМ з оксидами хрому та алюмінію спостерігали невеликий, але відносно широкий максимум кута механічних втрат у області, яку відносять до процесу релаксації сегментів. Це, очевидно, відбувається внаслідок зміни характеру проходження релаксаційних процесів, що зумовлює накладання двох максимумів. Уведення як наповнювача ГС зумовлює появу двох максимумів, які відповідають процесу рухливості сегментів. Такий

характер поведінки гетерогенних систем зумовлений активним впливом поверхні наповнювача при формуванні адсорбційного та поверхневого шарів матриці поблизу поверхні наповнювача. При цьому, майже однакове зміщення максимуму у даній області порівняно з іншими ЕКМ, також свідчить про структурну однорідність полімеру у поверхневих шарах та достатню когезійну міцність систем.

Найбільш оптимальні значення  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  і ширини максимумів для сегментального та групового процесів релаксації спостерігали для ЕКМ, армованих базальтовим волокном (таблиця). Встановлено, що сегментальні релаксаційні процеси для таких систем проявляються найшвидше (через 0,5 год після початку тверднення), а значення  $\text{tg}\delta_{\text{max}} - 0,21-0,27$ . Підтвердженням високого ступеня зшивання матриці у поверхневих шарах свідчать мінімальні показники максимуму втрат процесу релаксації бокових груп, порівняно з іншими ЕКМ, (0,20-0,40) та достатньо широкий часовий інтервал даних максимумів. Отримані дані пояснюють тим, що базальтове волокно, окрім іонів  $\text{SiO}_2$ , містить значну кількість хімічно зв'язаних металів (Me) [3]. Очевидно, концентрація катіонів  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  та ін., яка на поверхні базальтового волокна більша порівняно із скло- та вуглеволоконном, активізує процес твердіння в'язучого і підвищує ступінь зшивання у поверхневих прошарках. Це добре узгоджується з результатами роботи [3]. Крім того, важливе значення при зшиванні гетерогенних матеріалів має природа дисперсного наповнювача. Відомо [5], що у гетерогенній системі на молекулу діють декілька сил. Зокрема це – молекулярні, електричні, гідродинамічні сили притягання і відштовхування. Враховуючи те, що феромагнітні частинки ГС володіють некомпенсованим магнітним моментом можна стверджувати, що це здійснює вплив на зарядженні диполі макромолекул у адсорбційному шарі. Це спричиняє зміну конформаційного набору макромолекул у адсорбційному шарі внаслідок складової магнітної активності наповнювача, порівняно із хімічною активністю, також здійснює вплив на формування поверхневих шарів у ЕКМ.

**Висновки.** Дослідження релаксаційних властивостей армованих і дисперснонаповнених епоксикомпозитів показали, що структурні характеристики гетерогенних систем суттєво залежать від природи волокна і хімічної та магнітної активності дисперсного наповнювача. Такі дослідження з однієї сторони дозволяють регулювати властивості композитних матеріалів, а з іншої сторони – прогнозувати поведінку композиту з комбінованим армованим наповнювачем (базальтова +



вуглетканина + склотканина) при експлуатації ЕКМ антифрикційного призначення в умовах тертя. Показано, що використання в ЕКМ у якості дисперсного наповнювача газової сажі разом із волокнистими наповнювачами призводить до підвищення фізико-механічних властивостей композитів при експлуатації. У даному випадку взаємодія олігомеру з дисперсними сполуками і волокнами зумовлює перехід усієї матриці у стан поверхневих шарів. Це сприяє формуванню монолітного матеріалу з високими експлуатаційними властивостями.

#### **Література:**

1. Фабуляк Ф.Г. Молекулярная подвижность полимеров в поверхностных слоях. -К.: Наукова думка, 1983.-144с.

2. Патент № 54057А. Україна. Торсійний маятник / А.Г.Микитишин, П.Д.Стухляк, М.М.Митник, А.В.Букетов (Україна).-8с.- Опубл.17.02.2003.- бюл. №2.

3. Забава Л.К. Влияние базальтового наполнителя на вязкоупругое поведение базальтокомпозитов и их механические свойства // Сборник научных трудов «Свойства и области применения стеклянных волокон и стеклопластиков»- НПО «Стеклопластик».- М.: 1988.- С.30-36.

4. Фабуляк Ф.Г., Липатов Ю.С. Исследование молекулярной подвижности в поверхностных слоях палиуретанов // Высокомолекулярные соединения.-1970.- Т.12.- № 4.- С.738-741.

5. Довгяло В. А., Юркевич О.Р. Композиционные материалы и покрытия на основе дисперсных полимеров. Технологические процессы.- Мн.: Навука і тэхніка, 1992.- 256 с.

#### **Аннотация**

*В работе исследовано влияние временных параметров на молекулярную подвижность армированной эпоксидной матрицы, наполненной дисперсными частицами. Установлено влияние природы волокнистого и дисперсного наполнителя на степень сшивания полимерной матрицы в поверхностных шарах. Обосновано перспективность использования исследованных гетерогенных материалов в узлах трения сельскохозяйственных машин и механизмов.*

#### **Abstract**

*Existence of chemical and physical links between active groups of epoxy resin and dispersed particles is determined due. It provides forming interlayers in the filled systems. Influence of nature of dispersed fillers on adhesive resistance and physical-mechanical properties of polymer-composites.*