

УДК 667.64:678.026

<https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2020.3.5>Т.В. ЧЕРНЯВСЬКА
Херсонська державна морська академія
ORCID: 0000-0003-4019-9715

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОСТІЙКОСТІ МОДИФІКОВАНИХ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ ДЛЯ ВІДНОВЛЕННЯ ТРАНСПОРТНИХ ЗАСОБІВ

У роботі методом термогравіметричного та диференціально-термічного аналізу досліджено термостійкість модифікованих епоксидних композитів для відновлення транспортних засобів. Аналіз проводили у середовищі повітря. Значної уваги, як з наукової, так і з практичної точки зору приділяли вивченню та аналізу структурних процесів, що відбуваються в полімерних композитах, які знаходяться в умовах впливу змінного теплового поля. Виходячи з цього, метою роботи було дослідження параметрів екзотермічних процесів та термодеструкції хімічних зв'язків у модифікованих епоксидних композитах під впливом температури. Зазначимо, що модифікували епоксидну матрицю активною до фізико-хімічної взаємодії добавкою фталімідом. При цьому вміст модифікатора змінювали у межах $q = 0,25 \dots 2,00$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли.

Показано, що початкова температура деструкції (T_0) є визначальним параметром, який обмежує експлуатацію розроблених матеріалів. Найбільшим значенням температури початку деструкції ($T_0 = 622,6$ К) порівняно з вихідною матрицею ($T_0 = 600,1$ К) характеризується матеріал з кількістю модифікатора $q = 0,25$ мас.ч. Максимальне значення екзоэффекту становить $T_{max} = 525,6 \dots 526,9$ К для композитів, наповнених модифікатором фталімідом у кількості $q = 0,25 \dots 2,00$ мас.ч. Однак, за допомогою комплексної оцінки T_n і T_k було обрано оптимальний діапазон вмісту модифікатора у епоксидній матриці – $q = 0,25$ мас.ч. Такий матеріал відзначається наступними показниками термостійкості: початкова температура екзоэффекту – $T_n = 450,7$ К; кінцева температура – $T_k = 690,8$ К, максимальне значення екзоэффекту – $T_{max} = 526,1$ К.

Отже, за допомогою комплексної оцінки параметрів термостійкості, можна стверджувати, що композит, який містить модифікатор фталімід у кількості $q = 0,25$ мас.ч., характеризується найкращими теплофізичними властивостями серед усього діапазону досліджених матеріалів.

Ключові слова: композит, епоксидна смола, модифікатор, термостійкість.

Т.В. ЧЕРНЯВСКАЯ

Херсонская государственная морская академия
ORCID: 0000-0003-4019-9715

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНОЙ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ

В работе методом термогравиметрического и дифференциально-термического анализа исследована термостойкость модифицированных эпоксидных композитов для восстановления транспортных средств. Анализ проводили в среде воздуха. Значительное внимание, как с научной, так и с практической точки зрения уделяли изучению и анализу структурных процессов, происходящих в полимерных композитах, находящихся в условиях воздействия переменного теплового поля. Исходя из этого, целью работы было исследование параметров экзотермических процессов и термодеструкции химических связей в модифицированных эпоксидных композитах под влиянием температуры. Отметим, что модифицировали эпоксидную матрицу активной к физико-химическому взаимодействию добавки фталимида. При этом содержание модификатора меняли в пределах $q = 0,25 \dots 2,00$ масс.ч. на 100 масс.ч. эпоксидной смолы.

Показано, что начальная температура деструкции (T_0) является определяющим параметром, который ограничивает эксплуатацию разработанных материалов. Наибольшим значением температуры начала деструкции ($T_0 = 622,6$ К) по сравнению с исходной матрицей ($T_0 = 600,1$ К) характеризуется материал с количеством модификатора $q = 0,25$ масс.ч. Максимальное значение экзоэффекта составляет $T_{max} = 525,6 \dots 526,9$ К для композитов, наполненных модификатором фталимидам в количестве $q = 0,25 \dots 2,00$ масс.ч. Однако, с помощью комплексной оценки T_n и T_k был избран оптимальный диапазон содержания модификатора в эпоксидной матрице - $q = 0,25$ масс.ч. Такой материал отличается следующими показателями термостойкости: начальная температура

екзоэффекта - $T_n = 450,7 \text{ K}$; конечная температура - $T_K = 690,8 \text{ K}$, максимальное значение экзоэффекта - $T_{max} = 526,1 \text{ K}$.

Таким образом, с помощью комплексной оценки параметров термостойкости, можно утверждать, что композит, который содержит модификатор фталимид в количестве $q = 0,25$ масс.ч., характеризуется лучшими теплофизическими свойствами среди всего диапазона исследованных материалов.

Ключевые слова: композит, эпоксидная смола, модификатор, термостойкость.

T.V. CHERNIAVSKA
Kherson State Maritime Academy
ORCID: 0000-0003-4019-9715

RESEARCH OF THERMAL RESISTANCE OF MODIFIED EPOXY COMPOSITES FOR RESTORATION OF VEHICLES

In this work, the thermal stability of modified epoxy composites for the restoration of vehicles was investigated by the method of thermogravimetric and differential thermal analysis. The analysis was carried out in air. Considerable attention, both from a scientific and from a practical point of view, was paid to the study and analysis of the structural processes occurring in polymer composites exposed to an alternating thermal field. On this basis, the aim of the work was to study the parameters of exothermic processes and thermal destruction of chemical bonds in modified epoxy composites under the influence of temperature. Note that the epoxy matrix was modified with an active phthalimide additive to physicochemical interaction. In this case, the content of the modifier was varied within $q = 0.25...2.00$ mass.% per 100 mass.% epoxy resin.

It is shown that the initial temperature of destruction (T_0) is the determining parameter that limits the operation of the developed materials. The highest value of the temperature of the onset of destruction ($T_0 = 622.6 \text{ K}$) in comparison with the initial matrix ($T_0 = 600.1 \text{ K}$) is characteristic of the material with the amount of modifier $q = 0.25$ mass.%. The maximum value of the exothermic effect is $T_{max} = 525.6...526.9 \text{ K}$ for composites filled with the modifier phthalimide in the amount of $q = 0.25...2.00$ mass.%. However, with the help of a comprehensive assessment of T_n and T_K , the optimal range of the modifier content in the epoxy matrix was chosen - $q = 0.25$ mass.%. Such a material is distinguished by the following heat resistance indicators: the initial temperature of the exothermic effect is $T_p = 450.7 \text{ K}$; the final temperature is $T_K = 690.8 \text{ K}$, the maximum value of the exothermic effect is $T_{max} = 526.1 \text{ K}$.

Thus, with the help of a comprehensive assessment of thermal resistance parameters, it can be argued that the composite containing the phthalimide modifier in an amount of $q = 0.25$ mass.% is characterized by the best thermophysical properties among the entire range of materials studied.

Key words: composite, epoxy resin, modifier, heat resistance.

Постановка проблеми

На сьогодні полімерні композитні матеріали (КМ) широко застосовують у різних галузях промисловості для підвищення експлуатаційних характеристик технологічного устаткування. Високий економічний ефект при впровадженні КМ з метою захисту від корозії та зносу деталей машин і механізмів отримують у річковому, морському та особливо у автомобільному транспорті. У цьому випадку епоксидні композити застосовують у вигляді покриттів, які наносять на борти суден, палубні механізми, деталі машинного відділення, днища автомобілів. Однак, важливою проблемою при експлуатації таких матеріалів є їх поведінка в умовах впливу підвищених та знакозмінних температур. Виходячи з цього, розробка матеріалів, які експлуатують в умовах впливу теплового поля є актуальною задачею сьогодення.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Відомо [1-3], що для покращення властивостей КМ, у тому числі теплофізичних, у епоксидний зв'язувач необхідно вводити добавки різної природи. Це, зокрема, наповнювачі, активатори, пластифікатори і наповнювачі. Авторами [4-6] доведено, що введення модифікаторів за незначного вмісту дозволяє суттєво підвищити показники фізико-механічних та теплофізичних властивостей епоксидних матеріалів. Виходячи з цього, вважали, що використання у епоксидних КМ за незначного вмісту хімічно-активного модифікатора фталіміду дозволить покращити теплофізичні властивості, у тому числі й термостійкість, епоксидних КМ. За позитивного ефекту такі матеріали можуть бути використані для захисту деталей і виробів на морському та річковому транспорті.

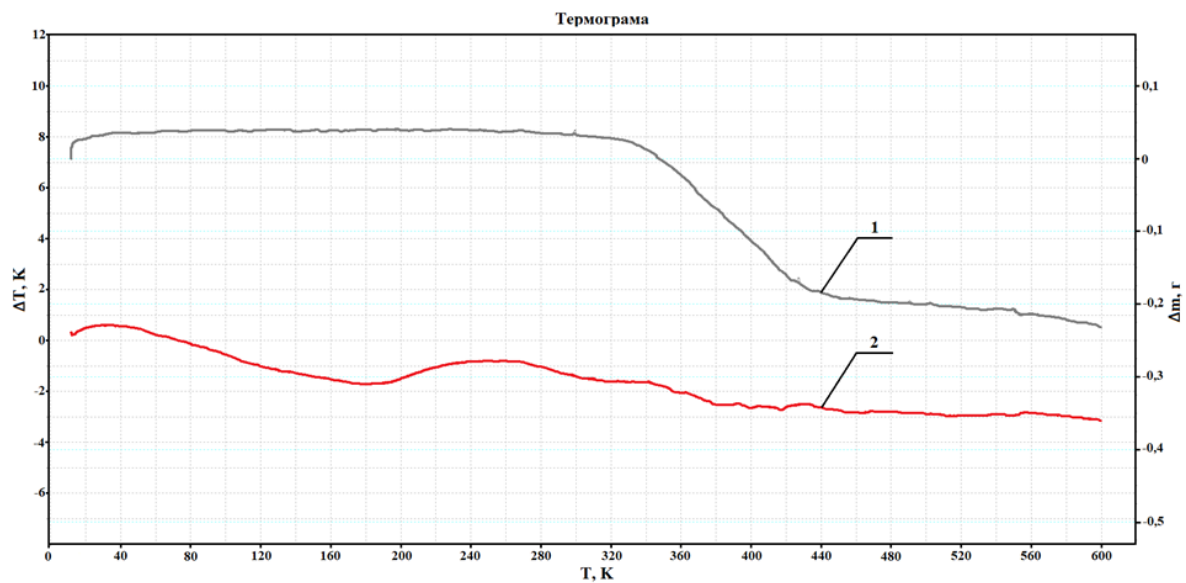
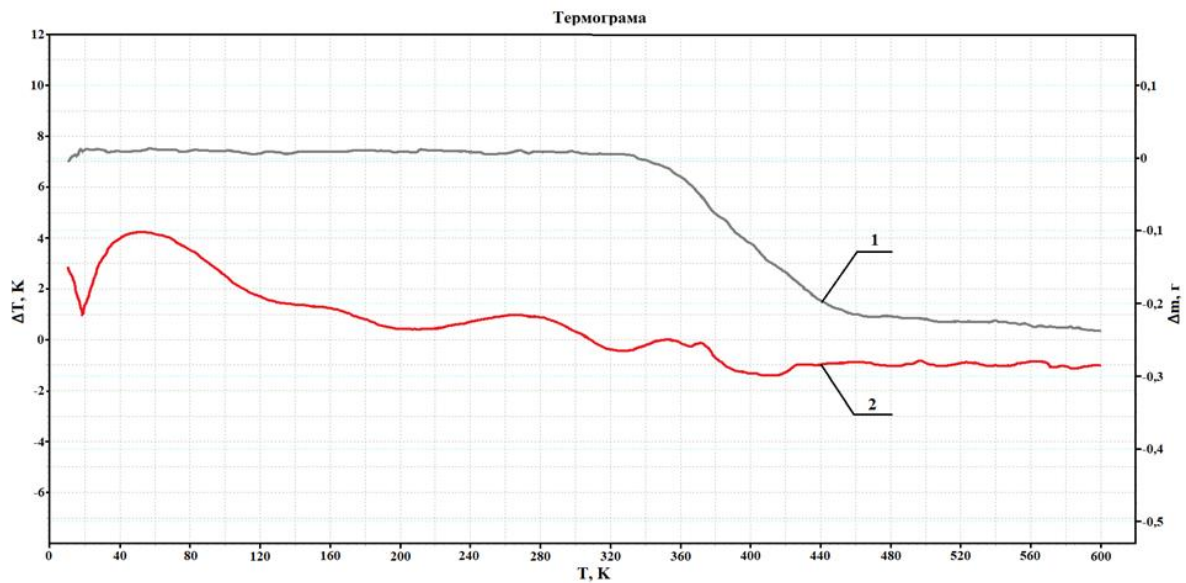
Формулювання мети дослідження

Метою роботи було дослідження параметрів екзотермічних процесів та термодеструкції хімічних зв'язків у модифікованих фталімідом епоксидних композитах під впливом температури.

Викладення основного матеріалу дослідження

Значної уваги, як з наукової, так і з практичної точки зору слід приділяти вивченню та аналізу структурних процесів, що відбуваються в КМ, які знаходяться під впливом змінного теплового поля. Тому, у роботі досліджували і аналізували поведінку епоксидних композитів за підвищених температур (термостійкість) методом термогравіметричного (ТГА) та диференціально-термічного (ДТА) аналізу (рис. 1). Аналіз проводили у середовищі повітря. При дослідженні процесу руйнування зв'язків у модифікованій матриці обрано швидкість піднімання температури зразків $v = 10$ К/хв. При цьому вміст модифікатора змінювали у межах $q = 0,25 \dots 2,00$ мас.ч.

Відомо [4-6], що на основі кривої ТГА (рис. 1, а-в, крива 1) за рахунок втрати маси зразків відносно еталону можна визначити температуру, при якій відбувається початок деструкції. Виходячи з досліджень матриці і КМ з фталімідом встановлено відсутність втрати маси (рис. 1, табл. 1) останніх у температурній області від $T = 303,0$ до $T_0 = 600,0 \dots 622,0$ К відповідно. Це свідчить про стабільність КМ зумовлену відсутністю суттєвих структурних перетворень в процесі нагрівання в вище зазначеному діапазоні та опосередковано вказує на незначний вміст води у досліджуваних зразках.



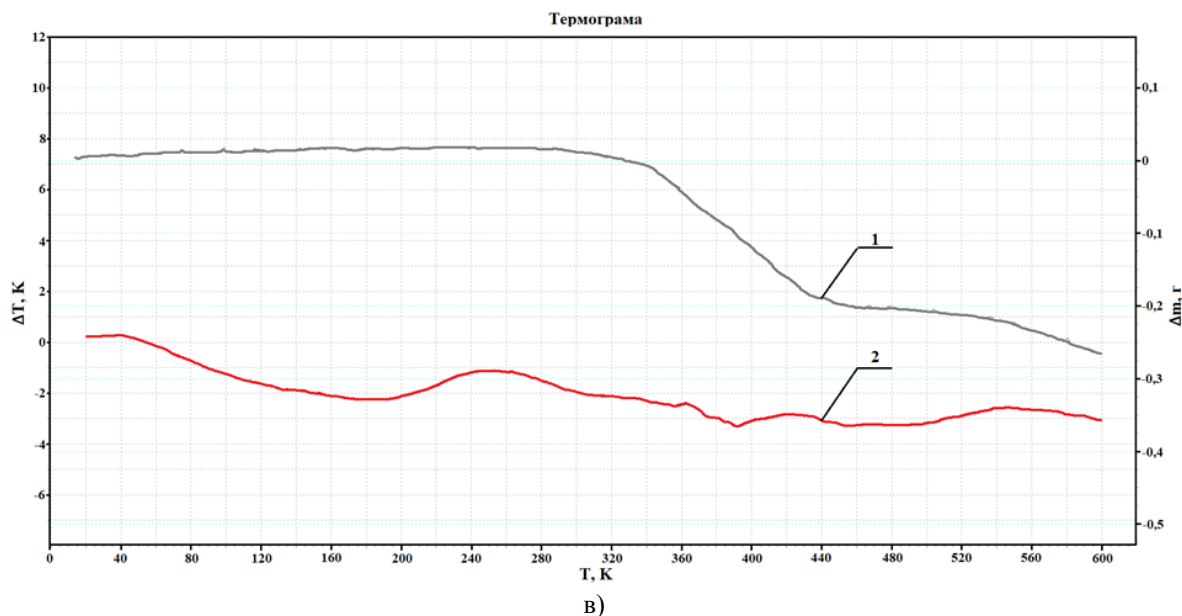


Рис. 1. Результати термогравіметричного (1) і диференціально-термічного (2) аналізу для КМ із вмістом модифікатора фталіміду: а) вихідна епоксидна матриця (контрольний зразок); б) 0,25 мас.ч.; в) 2,00 мас.ч.

Також слід зазначити, що на початковому етапі нагрівання зразків (від $T = 303,0$ до $T_0 = 600,0 \dots 622,0$ К) не спостерігали деструкції цих матеріалів. У той же час, встановлена температура, при якій даний процес починає відбуватись. Доведено, що втрата маси матриці і модифікованих КМ починається при температурі $T_0 = 600,1 \dots 622,6$ К із закінченням процесу в наступному діапазоні - $T_k = 734,0 \dots 764,6$ К. Відносна втрата маси для всіх модифікованих зразків КМ, а також матриці становить $\varepsilon_m = 65,3 \dots 73,3\%$ (табл. 1), де різниця між мінімальним і максимальним значенням складає $\Delta\varepsilon_m = 8,0\%$. При цьому, модифіковані КМ мають несуттєву різницю між даними показниками ($\Delta\varepsilon_m = 2,4\%$), що з однієї сторони свідчить про позитивний вплив добавки на матрицю у вигляді рівномірного механізму перебігу деструктивних процесів, а з другої, - вказує на мінімальний характер залежності від концентрації останньої, на параметр ε_m . Оскільки початкова температура деструкції (T_0) характеризується стартовим етапом руйнування в середині-хімічних зв'язків матеріалу, вважали цей процес визначальним параметром, що обмежує експлуатацію розроблених КМ. На основі експериментальних даних встановлено, що найменшим значенням температури початку деструкції ($T_0 = 600,1$ К) характеризується епоксидна матриця. При цьому, максимальним вищезазначеним показником ($T_0 = 622,6$ К) відзначаються КМ із вмістом модифікатора у кількості $q = 0,25$ мас.ч. (табл. 1). Як видно з результатів дослідження, різниця між матрицею і модифікованим КМ становить майже $\Delta T_0 = 23$ К, що (навіть в межах похибки експерименту) говорить про суттєвий позитивний вплив добавки на початкову температуру деструкції. Слід підкреслити, що збільшення концентрації модифікатора у зв'язувачі до $q = 0,50 \dots 2,00$ мас.ч. призводить до поступового зменшення показників даної характеристики і становить $T_0 = 614,9$ та $608,7$ К відповідно. Однак зауважимо, що навіть найнижчі показники модифікованих КМ мають кращі за матрицю характеристики (табл. 1).

Таблиця 1

Термостійкість КМ, модифікованих фталімідом

Вміст наповнювача, q , мас.ч.	T_0 , К	T_5 , К	T_{10} , К	T_{20} , К	T_k , К	ε_m , %
матриця	600,1	619,3	626,4	645,8	734,0	73,3
0,25	622,6	630,1	637,6	650	751,5	65,3
0,50	614,9	625,3	633,4	648,7	742,9	67,3
2,00	608,7	620,2	628,8	642,9	764,6	67,7

Примітка: T_0 – початкова температура втрати маси (початок деструкції); T_5 , T_{10} , T_{20} – температури втрати маси (5 %, 10 %, 20 %); T_k – кінцева температура втрати маси (завершення деструкції); ε_m – відносна втрата маси.

Отже, вищеописані результати дослідження підтверджують стійкість модифікованого матеріалу до впливу температурного поля. Вважали, що отримані дані свідчать про утворення щільної просторової сітки модифікованого полімеру, яка утворюється, в першу чергу, внаслідок рівномірного розподілу

модифікатора в об'ємі зразків, та за рахунок структурних елементів самої добавки. Зменшуючи, таким чином, інтенсивність рухливості основного ланцюга, макромолекул і сегментів модифікатора та епоксидного зв'язувача, приводять до руйнування меншої кількості зв'язків в структурі розроблених КМ.

Паралельний аналіз ДТА-кривої (рис. 1, а-в, крива 2) у наведеному вище діапазоні температур ($T = 298 \dots 873$ К) додатково дозволив встановити екзотермічні ефекти. В процесі аналізу відповідних кривих екзоефекти встановлено при нагріванні КМ у наступному температурному діапазоні - $\Delta T = 450,2 \dots 460,0$ К (табл. 2). При цьому слід підкреслити, що одним із найважливіших показників є максимальне значення даного параметру (T_{max}). Так як, зміщення піка екзотермічного ефекту у область високих температур передбачає збільшення термостабільності матеріалу в умовах впливу теплового поля, що зумовлено стійкістю фізико-хімічних зв'язків у КМ.

Таблиця 2

Температурні інтервали екзоефектів композитів згідно ДТА

Вміст наповнювача, q , мас.ч.	Температурні інтервали екзоефектів				Максимальне значення екзоефектів, T_{max} , К
	T_n , К	T_k , К	ΔT_1 , К	ΔT_2 , К	
матриця	460,0	659,0	199,0	3,05	518,0
0,25	450,7	690,8	240,1	1,94	526,1
0,50	450,2	688,6	238,4	2,48	526,9
2,00	454,9	665,2	210,3	2,21	525,6

Примітка: T_n – початкова температура екзоефекту; T_k – кінцева температура екзоефекту; ΔT_1 – температурний інтервал екзоефекту; ΔT_2 – різниця температур між зразком, у якому відбуваються перетворення, і еталоном, у якому перетворень немає.

Доведено, що максимальне значення екзоефекту характерне для усіх модифікованих композитів, а їх показники коливаються у діапазоні $T_{max} = 525,6 \dots 526,9$ К з різницею, яка становить всього $\Delta T_{max} = 1,3$ К. Це з урахуванням похибки експерименту фактично одне значення, яке підкреслимо більше від показників матриці ($T_{max} = 518$ К) на $\Delta T = 8,9$ К. Слід зауважити що, отриманий результат абсолютно узгоджується з результатами випробувань на термостійкість, де втрата маси модифікованих зразків під дією підвищених температур показала подібну динаміку залежності – « $\varepsilon_m, \% - q$, мас.ч.». Це доводить вище написане твердження про рівномірний механізм перебігу деструктивних процесів модифікованих КМ, та позитивний вплив добавки в цілому, а також підтверджує достовірність проведених експериментів.

На основі аналізу температур початку і закінчення екзоефекту T_n і T_k (табл. 2) встановлено наступне: найкращі результати показників початкової температури екзоефекту ($T_n = 460,0$ К) характерні для епоксидної матриці. Однак, слід звернути увагу на результати дослідження КМ із вмістом модифікатора у кількості $q = 0,25$ мас.ч. Для такого матеріалу початкова температура екзоефекту ($T_n = 450,7$ К), порівняно з матрицею, є меншою на $\Delta T_n = 9,3$ К. Проте, більша кінцева температура екзоефекту (на $\Delta T_k = 31,8$ К) та максимальне значення екзоефекту (на $\Delta T_{max} = 8,1$ К). Відповідно, можна стверджувати про кращі теплофізичні властивості у комплексі даного композиту, порівняно з КМ, які містять модифікатор у кількості $q = 0,50 \dots 2,00$ мас.ч. Отже, за допомогою комплексної оцінки T_n і T_k (табл. 2), можна стверджувати, що КМ, який містить модифікатор фталімід у кількості $q = 0,25$ мас.ч., характеризується найкращими теплофізичними властивостями серед усього діапазону досліджених матеріалів.

Висновки

1. У роботі доведена доцільність використання розроблених матеріалів на основі модифікованої епоксидної матриці для захисту засобів транспорту як морського, так і автомобільного за умови впливу підвищених температур. Зокрема, методом термогравіметричного та диференціально-термічного аналізу досліджено термостійкість розроблених композитів і встановлено, що відносна втрата маси для усіх зразків модифікованої матриці у діапазоні температур $\Delta T = 600,1 \dots 622,6$ К складає $\varepsilon_m = 65,3 \dots 73,3\%$. При цьому, модифіковані композити мають несуттєву різницю між даними показниками яка складає усього $\Delta \varepsilon_m = 2,4\%$, що вказує на мінімальний вплив кількості добавки відносно значення ε_m .

2. Показано, що початкова температура деструкції (T_0) є визначальним параметром, який обмежує експлуатацію розроблених матеріалів. Найбільшим значенням температури початку деструкції ($T_0 = 622,6$ К) порівняно з вихідною матрицею ($T_0 = 600,1$ К) характеризується матеріал з кількістю модифікатора $q = 0,25$ мас.ч. Максимальне значення екзоефекту становить $T_{max} = 525,6 \dots 526,9$ К для композитів, наповнених модифікатором фталімідом у кількості $q = 0,25 \dots 2,00$ мас.ч. Однак, за допомогою комплексної оцінки T_n і T_k було обрано оптимальний діапазон вмісту модифікатора у епоксидній матриці – $q = 0,25$ мас.ч. Такий матеріал відзначається наступними показниками термостійкості: початкова температура екзоефекту – $T_n = 450,7$ К; кінцева температура – $T_k = 690,8$ К, максимальне значення екзоефекту – $T_{max} = 526,1$ К.

Список використаної літератури

1. Brooker R.D. The morphology and fracture properties of thermoplastic-toughened epoxy polymers / R.D. Brooker, A.J. Kinloch, A.C. Taylor // *Journal of Adhesion*. – 2010. - Vol. 86. - P. 726-741.
2. Prabhu T. N. Thermal degradation of HDPE short fibers reinforced epoxy composites / T. N. Prabhu, T. Demappa, V. Harish // *OSR Journal of Applied Chemistry (IOSRJAC)*.- 2012.- 1 (1).- P. 39-44.
3. Низина Т.А. Экспериментальные исследования упруго-прочностных характеристик эпоксидных композитов, модифицированных наночастицами / Т.А. Низина, П.А. Кисляков, Н.М. Кузнецов // *Строительство, архитектура, дизайн*, 2009. – Вып. 1 (5). – С. 23-32.
4. Букетов А.В. Исследование влияния модификатора 2-метил-2-тиоцианато-3-(4-тиоцианатофенил)пропиоамида на структуру и свойства эпоксидной матрицы / А.В. Букетов, Н.В. Браило, О.О. Сапронов, В.Н. Яцок // *Механика композиционных материалов и конструкций* – 2014. – № 4. – С. 164-172.
5. Buketov A.V. Investigation of the physico-mechanical and thermophysical properties of epoxy composites with a two-component bidisperse filler / A.V.Buketov, O.O.Sapronov, M.V. Brailo // *Strength of Materials*.-Vol. 46, No 5. - 2014.-P.717-721.
6. Epoxy nanocomposites: monograph / A.V. Buketov, O.O. Sapronov, V.L. Aleksenko. – Kherson : KSMA, 2015. – 184 p.

References

1. R. D. Brooker, A. J. Kinloch, and A. C. Taylor, “The Morphology and Fracture Properties of Thermoplastic- Toughened Epoxy Polymers,” *J. Adhes.*, vol. 86, no. 7, pp. 726–741, 2010, doi: 10.1080/00218464.2010.482415
2. T. N. Prabhu, T. Demappa, and V. Harish, “Thermal degradation of HDPE short fibers reinforced epoxy composites,” *OSR J. Appl. Chem. (IOSRJAC)*.-2012.-1 (1).-P, pp. 39–44, 2012.
3. Nizina T.A. Eksperimental'nyye issledovaniya uprugoprochnostnykh kharakteristik epoksidnykh kompozitov, modifitsirovannykh nanochastitsami / T.A. Nizina, P.A. Kislyakov, N.M. Kuznetsov // *Stroitel'stvo, arkhitektura, dizayn*, 2009. – Вып. 1 (5). – pp. 23-32.
4. Buketov A.V. Issledovaniye vliyaniya modifikatora 2-metil-2-tiotsianato-3-(4-tiotsianatofenil)propioamida na strukturu i svoystva epoksidnoy matritsy / A.V. Buketov, N.V. Brailo, O.O. Sapronov, V.N. Yatsyuk // *Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruksiy* – 2014. – № 4. – pp. 164-172.
5. Buketov A.V. Investigation of the physico-mechanical and thermophysical properties of epoxy composites with a two-component bidisperse filler / A.V.Buketov, O.O.Sapronov, M.V. Brailo // *Strength of Materials*.-Vol. 46, No 5. - 2014.-pp.717-721.
6. Epoxy nanocomposites: monograph / A.V. Vuketov, O.O. Sapronov, V.L. Aleksenko. – Kherson : KSMA, 2015. – 184 p.