

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОГО КЛЕЯ ЭТП-2**

Смирнов С.В.¹, Смирнова Е.О.^{1*}, Веретенникова И.А.¹, Пестов А.В.²

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук»,
Екатеринбург, Россия

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения
Российской академии наук», Екатеринбург, Россия
E-mail: evgeniya@imach.uran.ru

Сфера применения эпоксидной смолы достаточно широка и включает судостроение, авиастроение, отрасли промышленного производства и др. Одним из направлений применения эпоксидной смолы является использование ее в виде клея. Эпоксидный клей является универсальным составом для склеивания материалов с непористой поверхностью (алюминий, фаянс, керамика, твердые породы древесины и др.), обеспечивает высокий уровень адгезии и прочности образуемого соединения, широко применяется в различных отраслях промышленности [1,2]. Применение наполнителей способствует улучшению тепловых, механических, реологических, электрических и оптических свойств эпоксидного клея [3,4]. В качестве наполнителей могут использоваться частицы диоксида титана (TiO_2), оксида алюминия (Al_2O_3), кварца (SiO_2), углеродные нанотрубки (CNTs) и др. [5,6]. С практической точки зрения наибольший интерес представляет эпоксидный клей, обладающий однородной структурой, прочностью и пластичностью.

Целью настоящей работы является исследование влияния наполнителей на свойства (микротвердость, ползучесть) эпоксидного клея ЭТП-2.

Исследования проводили на однокомпонентном эпоксидном клее ЭТП-2, разработанный в Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН эпоксидный клей ЭТП-2 [7]. В качестве модификаторов использовали коммерческие оксид титана(IV) (размер частиц 21 нм), оксид кремния (IV) (размер частиц 10-20 нм), оксид цинка(II) (размер частиц <100 нм), оксид алюминия (размер частиц <50 нм) производства Sigma-Aldrich. Для получения композиций готовили раствор клея ЭТП-2 в тетрагидрофуране (ТГФ), в котором диспергировали оксиды с использованием шаровой мельницы с содержанием 10 массовых %. Отверждение полученных таким образом клеев проводили в ранее разработанном режиме [7].

В качестве основы для покрытия применялись пластины из стали 40. Средняя толщина покрытия составляла для образца с немодифицированным клеем 178 мкм, для образца, наполненного TiO_2 – 180 мкм, ZnO – 228 мкм, SiO_2 – 160 мкм, Al_2O_3 - 214 мкм.

Индентирование было проведено на комплексе NanoTriboindenter TI 950 с использованием трехгранной пирамиды Берковича. В качестве характеризующего параметра была выбрана твердость H и ползучести при индентировании Cit , согласно [8].

Для оценки влияния продолжительности цикла нагружения на твердость измерения проводили по закону нагружения при котором происходит линейный рост нагрузки и разгрузки с заданным постоянным временем. Максимальная нагрузка при всех испытаниях составляла 1 Н, время нагружения - 5, 10, 20, 30, 40, 50 и 60 с. Для каждого времени нагружения было выполнено по 5 испытаний, результаты которых усреднялись. На рисунке 1 приведены усредненные значения твердости H ,

определяемого методом инструментального индентирования, в зависимости от времени нагрузки t_n для образцов с различными наполнителями.

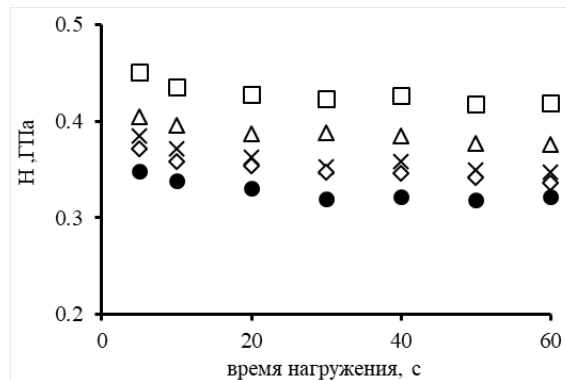


Рисунок 1 – Изменение значений твердости H в зависимости от времени нагружения до максимальной нагрузки 1 Н для образцов эпоксидного покрытия на основе клея ЭТП-2 с различными модифицирующими наполнителями: • - без наполнителя; Δ - ZnO; □ - Al_2O_3 ; ◊ - TiO_2 ; ◻ - SiO_2

Как следует из полученных данных, введение оксидов в клей ЭТП-2 во всех случаях увеличивает твердость. Наблюдаемые явления зависимости свойств покрытия от состава вводимого оксида свидетельствуют о том, что оксидный модификатор в эпоксидной смоле проявляет себя как индифферентный наполнитель, изменяющий прочностные свойства материала в соответствии с классической теорией адсорбции полимеров [9]. В диапазоне времени $t_n = 1 - 40$ с нагружения до максимальной нагрузки все образцы проявляют вязкие свойства, выражающиеся в уменьшении твердости при уменьшении скорости приложения нагрузки, соответственно от 1000 мН/с до 25 мН/с. Для ненаполненного клея и для модифицированных образцов значения твердости снижаются в данном диапазоне на 8%, что свидетельствует о качественно одинаковой зависимости твердости от скорости приложения нагрузки. Дальнейшее увеличение времени t_n оказывает незначительное влияние на величину твердости для всех образцов.

Для исследования ползучести при индентировании проводили измерения по закону, который характеризуется различным временем выдержки t_b под нагрузкой в сочетании с постоянным временем нагрузки t_n и разгрузки t_p , осуществляя при этом запись изменения глубины вдавливания индентора в процессе выдержки. В качестве параметров нагружения были выбраны максимальная нагрузка $F = 1$ Н, время нагружения 40 с, время выдержки t_b под нагрузкой 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80 и 100 с.

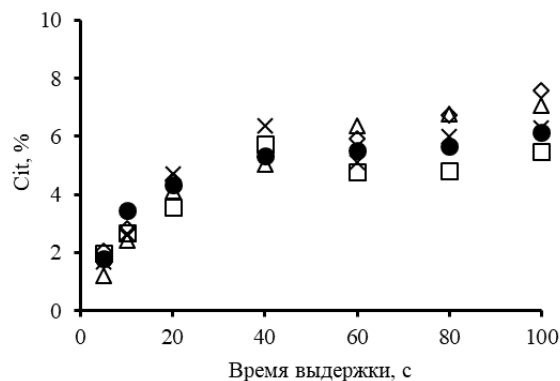


Рисунок 2 – Средние значения C_{IT} в % для каждого образца при разных t_b для образцов эпоксидного покрытия на основе клея ЭТП-2 с различными модифицирующими наполнителями: • - без наполнителя; Δ - ZnO; □ - Al_2O_3 ; ◊ - TiO_2 ; ◻ - SiO_2

На рисунке 2 приведены средние значения C_{IT} для каждого образца при разных значениях t_b . При выдержке 40 с и выше наблюдается замедление скорости

ползучести материала. Следует отметить, что введение модификаторов не вызывает количественного изменения зависимости ползучести от времени выдержки по сравнению с ненаполненным клеем. Из этого можно сделать вывод, что ползучесть этих покрытий в большей степени обусловлена полимерной основой. Возможно из-за низкого содержания оксидов в покрытии преимущественный вклад вносит межмолекулярное взаимодействие между макромолекулами, в результате чего дополнительное адсорбционное и ковалентное взаимодействие макромолекул с частицами оксида при ползучести, в отличие от твердости, не проявляется.

Твердость исследованных материалов зависят от времени, в течение которого происходит увеличение нагрузки. В диапазоне от 1 до 40 с все образцы проявляют вязкие свойства, выражающиеся в уменьшении твердости при уменьшении скорости приложения нагрузки. Дальнейшее увеличение времени нагружения оказывает незначительное влияние на величину твердости для всех исследованных образцов. Введение в клей наполнителей не оказывают влияния на характер зависимости величины ползучести от времени выдержки под нагрузкой по сравнению с ненаполненным клеем, то есть ползучесть этих покрытий в большей степени обусловлена полимерной основой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-08-01154).

Литература

1. Пленочные конструкционные клеи / А. П. Петрова, Л. А. Дементьева, Н. Ф. Лукина, Л. И. Аниховская // Клеи. Герметики. Технологи. – 2014. – № 10. – С. 7-12.
2. Многофункциональные эпоксидные клеи для авиационной техники / Л. А. Дементьева, Л. И. Бочарова, Н. Ф. Лукина, А. П. Петрова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2006. – № 7. – С. 18-20.
3. Kickelbick G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale // Prog Polym Sci. – 2002. – № 28. – P. 83–114.
4. A review of the applications of nanocarbon polymer composites / Rahman A., Ali I., Al Zahrani S., Eleithy R. H. // NANO Brief Rep. Rev. – 2011. – № 6. – P. 185–203.
5. Mechanical properties of epoxy nanocomposites using titanium dioxide as reinforcement / Deesy Pinto, Luís Bernardo, Ana Amaro, Sérgio Lopes // Construction and Building Materials. – 2015. – № 95. – P. 506–524.
6. The effect of nanosilica on mechanical, thermal and morphological properties of epoxy coating / Ali Allahverdi, Morteza Ehsani, Hadi Janpour, Shervin Ahmadi // Progress in Organic Coatings. – 2012. – № 75. – P. 543–548.
7. Получение и изучение свойств полимеров на основе эпоксидных смол и олигохела-тотатанофениленсилоксанов / Суворов А. Л., Дульцева Л. Д., Овчинникова Г. И., Хрусталева Е. А., Останина Н. Ю., Абрамова В. И. // Журн. прикл. химии. – 2003. – Т. 76, № 11. – С. 1895-1900.
8. ГОСТ Р 8.748-2011 (ISO 14577-1:2002) Государственная система обеспечения единства измерений. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Часть 1. Метод испытаний [Текст]. Введ. 2013-05-01. – М.: Стандартинформ. – 2013. – с. 24.
9. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М.: Химия. – 1991. – 257 с.