

Влияние ферромагнитных наполнителей на ударную вязкость и седиментационную стойкость эпоксикомпозитов, сформированных под воздействием переменного магнитного поля

П. Д. Стухляк, В. В. Карташов, И. Т. Соривка, А. З. Скороход

Определены закономерности получения композитного материала из эпоксидной смолы и ферромагнитных наполнителей. Исследовано влияние магнитной обработки на основные физико-механические свойства материала. Анализ полученных результатов свидетельствует о необходимости учета седиментационных характеристик исследуемых композиций при оценке прочностных характеристик материала.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, полиэтиленполиамин, композитный материал, дисперсный наполнитель, ударная вязкость, седиментация.

The regularity to obtaining of a composite material which based on epoxy oligomer and ferromagnetic fillers were identified. The influence of the magnetic field on physical and mechanical properties was investigated. Analysis of the obtaining results indicates that it's necessary to consider sedimentation stability of the studied compositions.

Keywords: epoxy oligomer, polyethylene polyamine, composite, particulate filler, impact strength, sedimentation.

Введение

Развитие технологической оснастки в разных отраслях промышленности создает потребность в новых прочных, легких и дешевых материалах. Удовлетворить эти требования на современном этапе развития науки и техники можно внедрением композитных материалов, которые используют как защитные покрытия, с возможностью неоднократного нанесения при выработке ресурса. Кроме того, такие материалы все чаще используют для получения элементов конструкций механизмов и машин. Перспективным в этом направлении мы видим использование в качестве связующего материала эпоксидных смол. Одним из основных методов регулирования свойств таких эпоксидных композитов является введение наполнителя различной природы [1].

Большое распространение в последнее время получили металлические наполнители (как правило это отходы производства), использование которых

позволяет получить высокую прочность материала, простоту изготовления и формирования покрытий на поверхностях деталей сложного профиля, значительную износостойкость и ремонтпригодность благодаря возобновлению покрытий. Наполнение эпоксидных полимеров стальными частицами является перспективным методом получения полимеркомпозитного материала с ценным комплексом эксплуатационных характеристик. Кроме того, ферромагнитные свойства стального наполнителя позволяют в широких пределах регулировать эксплуатационные свойства материала путем обрабатывания магнитным полем при формировании изделия [2].

Вместе с тем, применение внешних физических полей позволяет изменять направленно структуру и регулировать свойства полимеркомпозитов [3]. Доказано, что все исследуемые композиты, сформированные при воздействии внешних физических полей, имеют повышенную степень сшивания.

Причем влияние магнитного поля более существенно на композиты, которые содержат ферромагнитный наполнитель.

Цель работы — исследование влияния обработки переменным магнитным полем на эксплуатационные характеристики композитных материалов сформированных на основе эпоксидного олигомера и стального наполнителя.

Методика эксперимента

Для формирования полимерной матрицы использовали эпоксидный олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), а для сшивания — низкотемпературный отвердитель полиэтиленполиамин (ТУ 6-05-241-202-78). В качестве наполнителей применяли феррит марки 1500НМЗ, газовую сажу (ГС), коричневый шлам (КШ) и измельченную сталь марки Ст. 3 (ГОСТ 1050-88). Дисперсность наполнителей составляла 63 мкм. Наполнитель вводили в количестве от 0 до 120 масс.ч. на 100 масс.ч. связующего (здесь и далее по тексту концентрация наполнителя приведена в массовых долях на 100 масс.ч. связующего).

Для исследования влияния магнитного поля на свойства композиционных материалов и покрытий на их основе, спроектировано и изготовлено устройство, которым обрабатывали компоненты олигомерного связующего и эпоксидных композиций с различным содержанием дисперсного наполнителя. Устройство выполнено в виде звукового генератора ГЗ-33, понижающего трансформатора, усилителя мощности и соленоида. Звуковым генератором, через задающий трансформатор усилителя мощности, задавали частоту переменного магнитного поля (в пределах 20 Гц — 200 кГц) создаваемого рабочим каскадом соленоида. Исследуемые образцы для обработки помещали по оси соленоида. Питание устройства осуществляется понижающим трансформатором от источника 220 В. Режимы работы устройства контролировали через осциллограф С1-73 [4].

Обработку композиций осуществляли после введения отвердителя во время формирования материала в течение 3 ч до отверждения образца. Экспериментально установлено, что дальнейшее увеличение длительности обработки магнитным полем композиций не приводит к повышению эксплуатационных характеристик композитов на эпоксидной основе. Индукция магнитного поля при этом составляла $6,75 - 0,35$ Тл. После обработки переменным магнитным полем образцы подвергали термообработке при $T = 393 \pm 2$ К на протяжении 2 ч. Далее образцы выдерживали при нормальных условиях в течение 60 ч и проводили испытания.

Влияние внешних физических полей на физико-механические свойства полимеркомпозитных материалов оценивали по изменению ударной вязкости, которую исследовали при помощи маятникового копра (ГОСТ 4765-73). Шкала измерений прибора отградуирована так, что ноль находится внизу, а максимальное значение соответствует высоте подъема маятника после разрушения образца. При известном угле подъема шкала измерительного прибора фиксирует рабочий угол прохождения маятника после разрушения образца с размерами $60 \times 10 \times 10$ мм согласно указанному стандарту. Для проведения седиментационного анализа использовали метод непрерывного взвешивания седиментационного осадка.

Обсуждение результатов исследования

Эффективное применение металлонаполненных эпоксидных композитов предусматривает учет особенностей влияния наполнителя на свойства полимерной матрицы. Установлено, что для достижения максимальных физико-механических характеристик оптимальное содержание ферромагнитного наполнителя эпоксидной матрицы составляет 30–100 масс.ч. [5]. Уменьшение концентрации наполнителя до 25 масс.ч. приводит к снижению прочностных характеристик, повышение содержания наполнителя более 100 масс.ч. — к недостаточному смачиванию частиц наполнителя эпоксидных олигомеров, что также ухудшает прочность материала. Причем такое содержание наполнителя является оптимальным как для композиций, которые формировали при нормальных условиях без воздействия внешних силовых полей, так и для композиций, подлежащих обработке магнитным полем.

Вышеприведенная концентрация наполнителя является оптимальной для легких ферромагнитных наполнителей — ГС, КШ, феррита, которые после гидродинамического совмещения компонентов остаются в взвешенном состоянии до полного сшивания композиции, и обеспечивают незначительную седиментацию в матрице в пределах 4–12 %, в зависимости от температурных условий формирования материала. Склонность к седиментации в процессе сшивания материала наблюдали при использовании в качестве наполнителя для эпоксидной композиции измельченной стали в пределах от 60 до 99 %. В результате частицы металлического наполнителя сконцентрировались в нижней части образца. Неоднородность структуры материала представлена на фотографиях образцов с размерами поперечного сечения 10×10 мм (рис. 1).

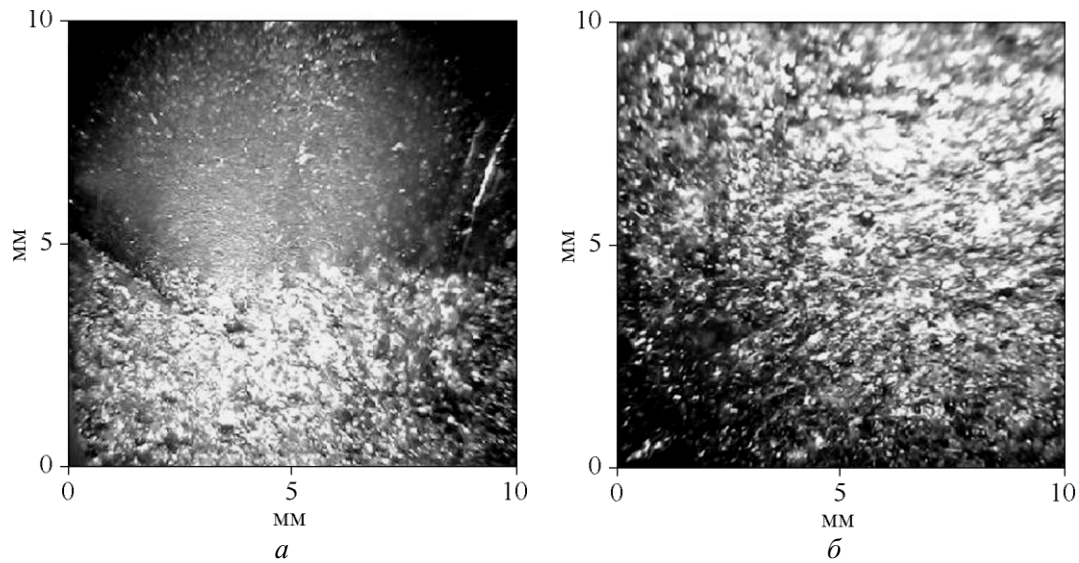


Рис. 1. Перерез образцов эпоксикомпозита с металлическим наполнителем, в масс. ч.: а – 30; б – 100.

Для уменьшения седиментации целесообразно увеличивать содержание наполнителя в матрице. Наиболее однородную структуру образца наблюдали при массовой доле наполнителя 100 масс.ч. (рис. 1б). Однако при такой концентрации наполнителя происходит снижение физико-механических характеристик по сравнению с композитами с меньшей концентрацией наполнителя. Экспериментально установлено, что это обусловлено недостаточной смачиваемостью частиц наполнителя эпоксидным олигомером. Для сравнения физико-механических характеристик полученного материала, использовали композиты наполненные дисперсным ферромагнитным материалом (63 мкм), а именно феррит марки 1500НМЗ, ГС и КШ. Установлено, что данные наполнители существенно отличаются своими магнитными характеристиками (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики ферромагнитных дисперсных наполнителей

Наполнитель	Феррит	КШ	ГС
Магнитная восприимчивость, 10^{-6} см ³ /р (при напряженности магнитного поля 0,1 А/м)	+4861,2	+3658,2	+2824,3
Удельная поверхность, м ² /г	15,3	16,7	14,2

Установлено, что удельная площадь поверхности частиц указанных наполнителей существенно не отличается, но величина магнитной восприимчивости феррита выше, что свидетельствует о значительной величине некомпенсированного магнитного момента ферритовых частиц при нормальных ус-

ловиях. По нашему мнению, в этом случае следует ожидать значительного влияния на процессы структурирования материала. Доказано, что тип наполнителя практически не влияет на ударную вязкость материалов (рис. 2) при их формировании без воздействия магнитного поля (контрольные образцы). Результаты экспериментальных исследований показали, что наполнители с более низкими магнитными свойствами (рис. 2а) обеспечивают характеристики ударной вязкости композитного материала близкие с наполнителями с высшими магнитными свойствами (рис. 2б), при сшивании материала при нормальных условиях без влияния внешнего силового поля.

Введение наполнителя приводит к адсорбции макромолекул и надмолекулярных образований олигомера на поверхности дисперсных частиц, что увеличивает степень сшивания матрицы во внешних поверхностных слоях при формировании материала. Причем оптимальная концентрация наполнителя в системе составляет 30 – 100 масс.ч., а дальнейший рост его содержания приводит к ухудшению свойств композитного материала. Это объясняют недостаточным смачиванием дисперсных частиц, что, в свою очередь, не обеспечивает необходимого межфазного взаимодействия в поверхностных слоях. В связи с этим, недостаточное количество активных центров на поверхности наполнителя принимает участие в физико-химическом взаимодействии, что приводит к ухудшению физико-механических характеристик эпоксикомпозитов [6].

Установлено предрасположение к седиментации стального наполнителя по сравнению с ферритом. По нашему мнению, это связано с различным

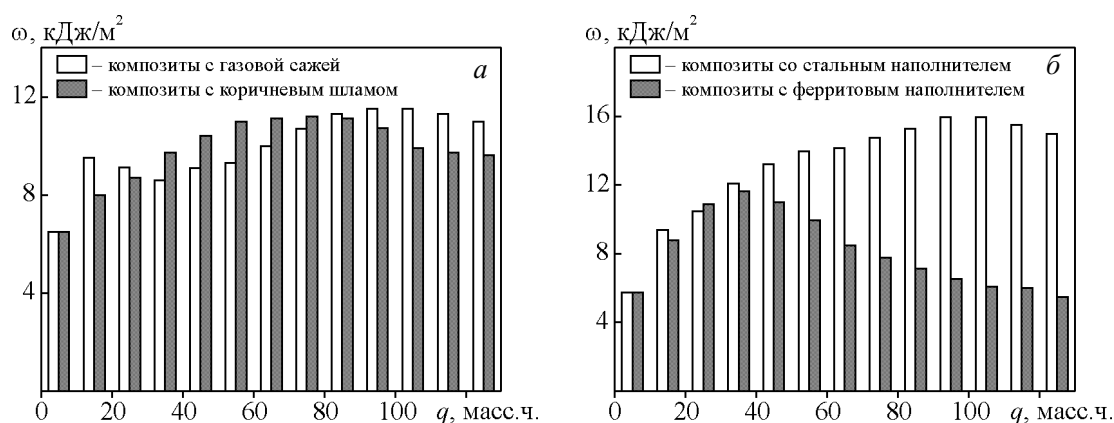


Рис. 2. Зависимость ударной вязкости от содержания в эпоксидной матрице ферромагнитного наполнителя: *а* — с низкой магнитной восприимчивостью, *б* — с высокой магнитной восприимчивостью.

удельным весом ($\rho = 7,8 \text{ г/см}^3$ и $\rho = 4,7 \text{ г/см}^3$, соответственно). В образцах с ферритом седиментация наполнителя не превышала 7–10 %, что существенно повлияло на прочностные характеристики полученного материала. Следует отметить, что введение стального наполнителя даже в незначительном количестве позволяет существенно повысить ударную вязкость материала, однако в процессе сшивания материала наблюдали возникновение неоднородности структуры образца в связи с его седиментацией. Дальнейшее увеличение концентрации стального наполнителя приводит к незначительному росту ударной вязкости. Падение прочностных характеристик наблюдали при концентрации наполнителя более 110 масс.ч. (рис. 2).

Можно сделать вывод, что для повышения равномерности распределения наполнителя в композите, и соответственно улучшения эксплуатационных характеристик металлонаполненной композиции, нужно повышать седиментационную стойкость полимерных композиций со стальным наполнителем, за счет уменьшения продолжительности сшивания полимерной композиции. Для этого образцы после введения отвердителя термообработывали на протяжении 30 мин при повышенной температуре $353 \pm 2 \text{ К}$. Однако, при этом наблюдали существенный рост остаточных напряжений материала с 1,8 МПа, в образцах сформированных при нормальных условиях ($293 \pm 2 \text{ К}$), и до 3,5 МПа — в образцах, которые формировали при $353 \pm 2 \text{ К}$. Дальнейшее увеличение температуры отверждения образцов приводит к вспениванию композита с образованием пор и пустот в сечении образца, что отрицательно влияет на эксплуатационные свойства такого материала.

Следующим этапом исследовали влияние структурных параметров на физико-механические харак-

теристики материалов, сформированных под воздействием переменного магнитного поля в специально разработанном устройстве [4]. При размещении образца с металлическим или ферритовым наполнителем в соленоиде устройства для обработки образцов эпоксикомпозитов переменным магнитным полем, наблюдали незначительное повышение температуры на 5–12 К, в зависимости от концентрации наполнителя (рис. 3). По нашему мнению, это связано с изменением напряженности магнитного поля. В этом случае ферромагнитные частицы наполнителей в материале образца выполняют функцию сердечника электромагнита. Для композиций наполненных КШ и ГС, такого эффекта не наблюдали, что связано с низкими значениями магнитной восприимчивости таких наполнителей (табл. 1).

Установлено, что результаты испытаний на ударную вязкость образцов наполненных КШ и ГС, которые формировались под воздействием переменного магнитного поля хорошо коррелируют с ранее проведенными испытаниями. В образцах содержащих ГС наблюдали повышение ударной вязкости на 3–7 %, а в образцах наполненных КШ — на 5–8 %. То есть формирование эпоксидной композиции в переменном магнитном поле позволяет дополнительно улучшить физико-механические характеристики исследуемых материалов. Установлено, что внешнее магнитное поле влияет на процесс формирования материала за счет возникновения ориентации макромолекул связующего вдоль силовых линий. В этом случае макромолекулы выполняют роль доменов. Вследствие ориентирующего эффекта происходят изменения конформационного набора макромолекул, что сопровождается повышением плотности полученного материала и повышает его устойчивость к разрушению [7].

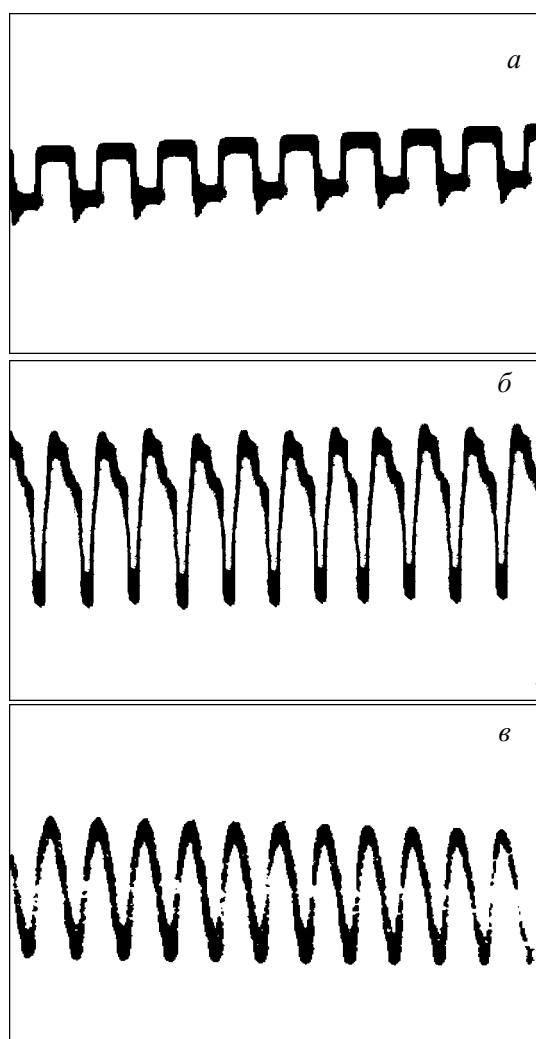


Рис. 3. Осциллограммы режимов обработки образцов эпоксикомпозитов при частоте 20 кГц: *а* — для эпоксидной матрицы; *б* — для композиции с металлическим наполнителем; *в* — для композиции с ферритовым наполнителем.

Доказано, что полимерные композиты наполненные ферритовыми и стальными частицами, и сформированные в переменном магнитном поле обеспечивают более существенное возрастание величины ударной вязкости (рис. 4). В образцах с ферритовым наполнителем повышения ударной вязкости происходило уже при частоте 20 кГц, а максимальные значения — при формировании материала в поле с частотой 50 – 120 кГц. В образцах со стальным наполнителем наблюдали увеличение ударной вязкости в среднем на 22 – 30 %. Однако возрастание показателей ударной вязкости в таких образцах происходит при низкой частоте, а максимальные значения — при частоте 1000 Гц [8].

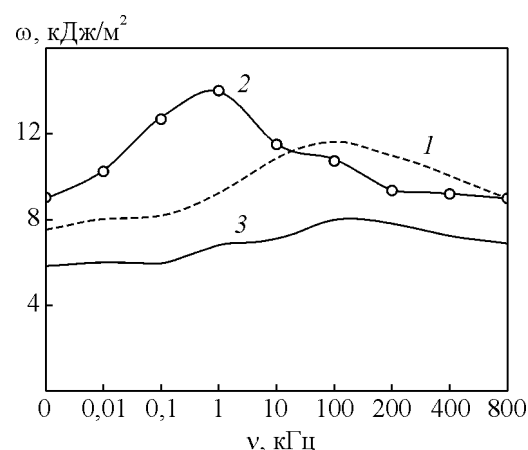


Рис. 4. Зависимость ударной вязкости от частоты переменного магнитного поля для композиции: 1 — с ферритовым наполнителем; 2 — со стальным наполнителем; 3 — для эпоксидной матрицы.

Такой эффект можно объяснить различными магнитными характеристиками наполнителей (табл. 2).

Таблица 2

Магнитные свойства наполнителей для полимерных композиций [9]

Характеристика	Феррит 1500НМЗ	Сталь 3
Магнитная проницаемость, H/A^2	$1500 \cdot 10^{-6}$	$875 \cdot 10^{-6}$
Коэрцитивная сила, А/м	16	60
Точка Кюри (не ниже), °С	200	769

На наш взгляд, некомпенсированный магнитный момент ферромагнитных частиц обеспечивает ориентацию глобулярных образований эпоксидного олигомера, а также физическое взаимодействие магнитного поля наполнителя с доменом, которым является макромолекула матрицы. Поэтому можно утверждать, что улучшение прочностных характеристик эпоксикомпозитов достигается как путем повышения степени сшивания материала, так и благодаря упорядочению структуры за счет ориентации доменов эпоксидного полимера вдоль силовых линий магнитного поля, что хорошо согласуется с результатами работы [10].

Выводы

Установлено повышение прочностных показателей полимерных композитов сформированных на основе эпоксидного олигомера и ферромагнитного наполнителя под действием переменного магнитного поля частотой 0,8 – 3 кГц в течение 3 ч по сравнению

с композитами, сформированными при нормальных условиях. Однако использование стального наполнителя приводит к неоднородности структуры материала через седиментацию наполнителя. Доказано что большей однородности структуры металлонаполненного материала можно достичь лишь уменьшая продолжительность сшивания материала. Установлено повышение ударной вязкости с 9 до 15,8 кДж/м² (для образцов наполненных стальными частицами), с 7,5 до 11,7 кДж/м² (для образцов наполненных ферритом). Формирование композитов в переменном магнитном поле, содержащих ГС и КШ обеспечивает сравнительно меньшее увеличение параметров ударной вязкости (с 9,5 до 11,5 кДж/м² и с 8,7 до 11,2 кДж/м², соответственно).

В дальнейшем планируется продолжить исследования по улучшению однородности структуры металлонаполненного композита, за счет сокращения продолжительности сшивания материала.

Литература

1. Терхунев А.Г., Черновол М.И., Типунов В.М. Комбинированные металлополимерные покрытия и материалы. К.: Техника, 1983, 168 с.
2. Давиденко В. В., Мамуня Е. П., Василенко С. Л. та ін. Реологічні властивості металонаповненого епоксидного олігомера. Вопросы химии и химической технологии, 2003, № 3, с. 78 – 83.
3. Демченко В. Л., Штомпель В. И., Віленський В. О., Керча Ю. Ю. Вплив постійного магнітного поля на структуру композитів на основі епоксидного полімеру і оксиду Fe(III) або Al(III). Полімер. журн., 2008, т. 30, № 4, с. 302 – 310.
4. Стухляк П.Д., Карташов В.В., Андрієвський В.В. Пристрій для обробки полімерних композицій змінним магнітним полем. Пат. 62717 Україна, МПК В 03 В 13/04. Заявник та патентовласник Тернопільський нац. техн. універс. - № у 2011 01904; заявл. 18.02.2011 ; опубл. 12.09.2011, Бюл. № 17.
5. Кальба С.М., Букетов А.В. Вплив наповнювачів різної хімічної і магнітної природи на теплофізичні властивості гетерогенних полімерних систем. Фізика конденсованих високомолек. систем. Наукові записки Рівненського педінституту. В.3. Рівне: РДПУ, 1997, с. 31 – 32.
6. Букетов А.В. Про синергізм впливу магнітного поля та магнітної природи наповнювача на характеристики епоксикомпозитів. Вісник ХДТУ, 2003, Випуск 20, с. 385 – 390.
7. Мамуня С. П., Василенко С. Л., Паращенко І. М. та ін. Структура і електричні властивості електропровідних полімерних композицій. Композ. полим. матер., 2003, т. 25, № 1, с. 36 – 42.
8. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1984, 214 с.
9. Ферриты магнитотвердые. Марки и основные параметры: ГОСТ 24063-80. [Действующий от 1985-06-20]. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1985, 13 с. (Государственный стандарт Союза ССР).
10. Мамуня С.П., Василенко С.Л., Лебедев С.В., Шут М.І. Електричні і адгезійні властивості електропровідних полімерних композицій. Вопросы химии и химической технологии, 2002, № 3, с. 210 – 212.

Статья поступила в редакцию 21.05.2012 г.

Стухляк Петр Данилович — Тернопольский национальный технический университет им. Ивана Пулюя (г. Тернополь), доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, ведущий научный сотрудник. Специалист в области материаловедения композиционных материалов. E-mail: uncletafuk@i.ua.

Карташов Виталий Викторович — Тернопольский национальный технический университет им. Ивана Пулюя (г. Тернополь), ассистент, младший научный сотрудник. Специалист в области материаловедения. E-mail: uncletafuk@i.ua.

Соривка Игорь Тарасович — Тернопольский национальный технический университет им. Ивана Пулюя (г. Тернополь), аспирант, младший научный сотрудник. Специалист в области материаловедения. E-mail: igors@tstu.edu.ua.

Скороход Александр Зосимович — Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси (г. Гомель), кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области материаловедения. E-mail: uncletafuk@i.ua.