



Научная статья
05.16.09 – Материаловедение (по отраслям) (технические науки)
УДК 620.22-419.8:678.686-047.37
doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.03.024

ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОПЛАСТИКА

Сергей Валерьевич Морозов

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия
sergcska@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3850-3984>

Аннотация. Улучшение физико-механических свойств композиционных материалов путем модификации связующего является одной из актуальных задач в области материаловедения. В данной работе проведен анализ изменения физико-механических свойств стеклопластика при физической модификации эпоксидного связующего. Предыдущие исследования [1] показали, что оптимальным значением физической модификации эпоксидного связующего является введение в качестве модификатора талька в количестве 3 % от общей массы композиции. Также был определен оптимальный режим отверждения дисперснонаполненной композиции. Исходя из этого были изготовлены модифицированные и не модифицированные образцы стеклопластика. Испытания модифицированных и не модифицированных образцов стеклопластика на растяжение, трехточечный изгиб и трещиностойкость показали увеличение ударной вязкости на 31 %, предела прочности на растяжение – на 82,5 %, предела прочности на изгиб – более чем в 4 раза и трещиностойкости – более чем в 2,5 раза. Проведенные в данной работе исследования показали эффективность физической модификации эпоксидного связующего тальком при оптимальной степени наполнения и режима отверждения стеклопластика.

Ключевые слова: эпоксидные связующие; физико-механические характеристики; предел прочности при растяжении; тальк; композиционный материал.

Для цитирования: Морозов, С. В. Влияние физической модификации эпоксидного связующего на физико-механические свойства стеклопластика // Ползуновский вестник. 2021. № 4. С. 157–162. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.03.024.

EFFECT OF PHYSICAL MODIFICATION OF THE EPOXY BINDER ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF FIBERGLASS

Sergey V. Morozov

Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia
sergcska@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3850-3984>

Abstract. *Improving the physical and mechanical properties of composite materials by modifying the binder is one of the urgent tasks in the field of materials science. In this paper, the analysis of changes in the physical and mechanical properties of fiberglass during the physical modification of the epoxy binder is carried out. Previous studies [1] have shown that the optimal value of the physical modification of the epoxy binder is the introduction of talc as a modifier in an amount of 3% of the total mass of the composition. The optimal curing mode of the dispersed-filled composition was also determined. Based on this, modified and non-modified samples of stackplastic were made. Testing of modified and non-modified fiberglass samples for tensile strength, three-point bending and crack resistance showed an increase in impact strength by 31%, tensile strength by 82.5%, bending strength by more than 4 times and crack resistance by more than 2.5 times. The studies carried out in this work have shown the effectiveness of physical modification of the epoxy binder with talc at the optimal degree of filling and the curing mode of fiberglass.*

Keywords: *epoxy binders; physical and mechanical characteristics; tensile strength; talc; composite material.*

For citation: Morozov, S. V. (2021). The effect of physical modification of the epoxy binder on the physical and mechanical properties of fiberglass. *Polzunovskiy vestnik*, (4), 157-162. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.03.024.

ВВЕДЕНИЕ

Эпоксидные полимеры являются наиболее часто применяемыми термосетчатыми полимерами при изготовлении композиционных материалов, использующихся в различных областях промышленности (авиа-, вертолето-, автомобиле- и приборостроении, электронике, строительстве, производстве лакокрасочных материалов и т. п.). Столь широкая сфера применения обусловлена большим ассортиментом эпоксидных олигомеров разных классов, возможностью варьирования типом, природой отвердителя и условиями процесса отверждения. Подавляющее большинство материалов на основе эпоксидных олигомеров (смол) являются прочными, жесткими, химически и термически стойкими, и в то же время отличаются хрупкостью. Между тем, во многих случаях требования к полимерному материалу включают сочетание ударной и механической прочности и достаточной теплостойкости. В частности, отечественное авиастроение нуждается в новых связующих для композитов при изготовлении деталей самолетов. В связи с этим насущной задачей является разработка способов модификации эпоксидных смол для получения в дальнейшем на их основе полимеров и компо-

зитов с улучшенными физико-механическими свойствами.

Для улучшения физико-механических свойств связующего в данной работе использовалась физическая модификация эпоксидного связующего. В основе физической модификации заложены представления о том, что физико-технические свойства макрокомпозитов можно регулировать путем изменения фильности поверхности заполнителей и устройства эластичных слоев по их поверхности. Принято считать, что различная удаленность точек, лежащих на поверхностях раздела фаз у матрицы и заполнителей, ведет к возникновению градиентов усадочных напряжений и деформаций по величине и направлению. Границы раздела матрицы и заполнителей образуют внутри макроструктуры композита своеобразные «усадочные ячейки». Объем и форма ячеек зависят от соотношения когезионной и адгезионной прочностей матрицы, числа фракций, количества и упаковки заполнителей. Образовавшиеся ячейки разбивают структуру полимерного композита на отдельные блоки почти равных размеров, взаимодействующие через поверхности раздела и группирующиеся в более крупные блоки следующего масштабного уровня. Усадочные деформации структурных блоков вызывают

ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОПЛАСТИКА

деформации и напряжения на поверхностях раздела. Это приводит к нарушению сплоченности матрицы и появлению зародышевых трещин. Такие трещины опасны для структур более низкого масштабного уровня. Зарождение трещин происходит по межкластерным поверхностям, т.к. разрыв сплоченности энергетически выгоден и более вероятен по ослабленным местам структуры. К методам структурно-физической модификации можно отнести метод легирования малыми добавками химически не связанных с основным веществом соединений (жидких мономеров и олигомеров), локализующимися в дефектах структуры и заполняющими микropовое пространство терморезактивной сетки [2–3].

В данной работе была проведена физическая модификация эпоксидного связующего дисперсными наполнителями.

Дисперсные наполнители – наиболее распространенный вид наполнителей полимерных композиционных материалов в качестве которых выступают разнообразные вещества органической и неорганической природы. Одним из основных назначений дисперсных наполнителей является снижение стоимости и улучшение свойств композиций. В основном это порошкообразные вещества с различным размером частиц – от 2–10 до 200–300 мкм. Обычно размер частиц не превышает 40 мкм, однако в последнее время используются частицы размером менее 1 мкм для создания нанокомпозитов. Содержание дисперсных наполнителей в ПКМ меняется в широких пределах – от нескольких процентов до 70–80 %. Такие полимерные композиционные материалы, как правило, изотропны, однако асимметричная форма частиц при условии заметной ориентации в процессах переработки может приводить к возникновению некоторой анизотропии свойств: последняя более характерна для волокнистых наполнителей [4].

К числу важнейших требований, предъявляемых к дисперсным наполнителям, относятся способность совмещаться с полимером или

диспергироваться в нем, хорошая смачиваемость расплавом или раствором полимера, отсутствие склонности к агломерации частиц, однородность их размера, а также низкая влажность (как правило, необходима сушка) [4].

Для улучшения смачивания наполнителя полимером, улучшения адгезии, снижения склонности частиц к агломерации поверхность порошкообразных наполнителей часто обрабатывают поверхностно-активными веществами. Улучшению адгезии на поверхности раздела «наполнитель–полимер» могут способствовать также реакционноспособные функциональные группы, имеющиеся в наполнителе или специально сформированные [5].

В качестве дисперсного наполнителя был выбран тальк в количестве 3 % от общей массы композиции, так как он показал наилучшие результаты по сравнению с другими наполнителями по улучшению физико-механических характеристик эпоксидного связующего [1].

Тальк – минерал из класса силикатов, кристаллическое вещество, представляющее собой жирный на ощупь рассыпчатый порошок белого (изредка зеленого) цвета [4].

Тальк (гидратированный силикат магния) получается из ряда природных пород путем обогащения, дробления, измельчения (тонкого помола) и фракционирования. Представляет собой тонкоизмельченный порошок белого цвета с пластинчатыми частицами различного размера (от 10 до 70 мкм). Благодаря пластинчатой форме частиц тальк придает наполненным материалам повышенную жесткость. Применение талька при правильном подборе дисперсного состава, поверхностной обработки позволяет избежать характерной для наполнения дисперсными частицами снижения стойкости к ударным нагрузкам.

ПРОВЕДЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

При проведении исследований использовались материалы и режим отверждения, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Материалы и режим отверждения для изготовления образцов не модифицированного стеклопластика

Table 1 - Materials and curing mode for the production of samples of non-modified glass-plastic

Наполнитель	Связующее на основе эпоксидной смолы ЭД-20	Режим отверждения
Стеклоткань конструкционная Т-14 (объемная доля $V = 0,7$)	Смола ЭД-20 отвердителем ПЭПА в соотношении 10:1 (объемная доля $V = 0,3$)	Двухступенчатый нагрев после пропитки ткани Т-14. Сначала нагрев до 80 °С, затем до 100 °С, скорость возрастания температуры 2,5 °С, время выдержки 2 часа с последующим охлаждением в печи

Таблица 2 – Материалы и режим отверждения для изготовления образцов модифицированного стеклопластика

Table 2 – Materials and curing mode for the production of samples of modified glass-plastic

Наполнитель	Связующее на основе эпоксидной смолы ЭД-20	Режим отверждения
Стеклоткань конструкционная Т-14 (объемная доля $V = 0,7$)	Смола ЭД-20 с введенным в качестве модификатора тальком в количестве 3 % от общей массы смолы с отвердителем ПЭПА в соотношении 10:1 (объемная доля $V = 0,3$)	Двухступенчатый нагрев, после пропитки ткани Т-14. Сначала нагрев до 80 °С, затем до 100 °С, скорость возрастания температуры 2,5 °С, время выдержки 2 часа с последующим охлаждением в печи

После изготовления образцов были проведены следующие виды испытаний: на ударную вязкость, на растяжение, на точечный изгиб и на трещиностойкость.

Для испытаний на ударную вязкость было изготовлено по шесть образцов из не модифицированного и модифицированного стеклопластика. Испытания проводились по ГОСТ Р 57715-2017 на испытательной машине маятникового типа. Сущность метода заключается в разрушении консольно-закрепленного образца ударом маятника поперек образца на определенном расстоянии от места закрепления [6].

Для испытаний на растяжение было изготовлено по шесть образцов из не модифицированного и модифицированного стеклопластика. Испытания проводились по ГОСТ 32656-2014 на испытательной машине марки 3369 фирмы Instron. К образцу прикладывалась растягивающая нагрузка, вектор которой совпадал с его основной осью, с постоянной скоростью до тех пор, пока не произойдет разрушения образца или пока напряжение (нагрузка) или деформация (растяжение) не достигнут заданного значения. Во время проведения испытания измерялась нагрузка и удлинение образца [7].

Для испытаний на трещиностойкость было изготовлено по три образца из не модифицированного и модифицированного стеклопластика.

Испытания проводились по ГОСТ Р 56740-2015 на испытательной машине, обеспечивающей растяжение образцов с постоянной (регулируемой) скоростью перемещения активного захвата и измерение нагрузки с погрешностью не более 1 % от измеряемой величины.

Сущность метода заключается в испытании образцов с предварительно нанесен-

ной краевой усталостной трещиной (надрезом) растягивающей внецентренной нагрузкой. При этом регистрируют значения смещения берегов трещины в зависимости от нагрузки. Характеристику межслоевой вязкости разрушения рассчитывают по нагрузке, соответствующей заданному значению нормализованного размера трещины. Испытываемые композиционные материалы не ограничены по толщине или по типу полимерной матрицы или волокна. Данная методика испытаний подходит для испытаний стеклопластиков с эпоксидной матрицей, стеклопластиков с полиэфирной матрицей, а также с углепластиков, слоистых материалов и других материалов [8].

Для испытаний на трехточечный изгиб было изготовлено по шесть образцов из не модифицированного и модифицированного стеклопластика. Испытания проводились по ГОСТ Р 56810-2015 на испытательной машине, обеспечивающей нагружение образца с заданной постоянной скоростью перемещения активного захвата (траверсы) и позволяющей проводить измерение нагрузки с точностью $\pm 1\%$ измеряемой величины. Испытательная машина снабжена траверсой, по которой могут перемещаться две опоры, и нагружающим пуансоном при трехточечном нагружении. Сущность метода заключается в изгибе плоского образца постоянного прямоугольного сечения, свободно лежащего на двух опорах, с постоянной скоростью нагружения до момента разрушения образца или до того момента, когда деформация растяжения на внешней поверхности образца достигнет предварительно заданного значения [9].

В результате проведенных испытаний были получены результаты, представленные в таблице 3.

ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОПЛАСТИКА

Таблица 3 – Результаты проведенных испытаний образцов стеклопластика

Table 3 -The results of the tests of fiberglass samples

Содержание модификатора в связующем, %	Ударная вязкость, кДж/м ²	Предел прочности на растяжении, МПа	Коэффициент трещиностойкости, МПа·м	Предел прочности на трехточечный изгиб, МПа
0	124,57±0,02	107,37±5,37	0,62±0,031	114,81±5,74
3	163,35±0,03	195,90±9,79	1,50±0,075	483,74±10,19

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали эффективность физической модификации эпоксидного связующего тальком. В результате проведенных испытаний модифицированных и не модифицированных образцов стеклопластика на ударную вязкость, растяжение, трехточечный изгиб и трещиностойкость можно отметить увеличение ударной вязкости на 31 %, предела прочности на растяжение на 82,5 %, предела прочности на изгиб более чем в 4 раза и трещиностойкости более чем в 2,5 раза. Эти результаты были достигнуты благодаря выбору оптимальной степени наполнения эпоксидного связующего, достижения равномерного распределения дисперсного наполнителя в связующем, оптимальным выбором природы дисперсного наполнителя и режима отверждения композиционного материала. Поэтому можно отметить, что при проведении физической модификации связующего необходимо учитывать большое количество факторов, влияющих на пригодность результатов исследования. В результате испытания показали перспективность продолжения исследований в данной области с целью получения необходимого комплекса физико-механических свойств стеклопластиков, на основе модифицированных эпоксидных связующих.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исследование влияния состава эпоксидного связующего на его физико-механические характеристики / С.В. Морозов, Н.А. Павлов, М.Н. Зенин // Ползуновский вестник. 2020. № 1. С. 140–144. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2020.01.027.
2. Кластеры в структуре и технологии композиционных строительных материалов / В.И. Соломатов, А.Н. Бобрышев, А.П. Прошин // Изв. Вузов. Сер. Строительство и архитектура. 1983. № 4. С. 56–61.
3. Карнаухова А.В., Огрель Л.Ю. Исследование термостойкости конструктивных стеклопластиков на эпоксидных связующих // Успехи в химии и химической технологии. 2002. Том XVI. № 3. С. 35–36.
4. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. Тель-Авив, Аркадия пресс Лтд, 1995. 370 с.

POLZUNOVSKIY VESTNIK № 4 2021

5. Влияние кремнийорганических модификаторов на структурные характеристики и эксплуатационные свойства полимеров / С.Н. Русанова, С.Ю. Софьина, О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического ун-та. 2008. № 5. С. 85–89.

6. ГОСТ Р 57715-2017 Композиты полимерные. Определение ударной вязкости по Изоду. Технические условия: утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 26 сентября 2017 г. № 1242-ст. : дата введения 01.02.2018. Москва : Стандартинформ, 2018.

7. ГОСТ 32656-2014 (ISO 527-4:1997, ISO 527-5:2009). Композиты полимерные. Методы испытаний. Испытания на растяжение: Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 28 марта 2014 г. № 65-П): дата введения 01.09.2015. Москва : Стандартинформ, 2015.

8. ГОСТ Р 56740-2015 Композиты полимерные. Метод определения характеристики межслоевой вязкости разрушения многослойных и пултрузионных полимерных композитов. Технические условия: утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 20 ноября 2015 г. № 1913-ст.: дата введения 01.01.2017. Москва : Стандартинформ, 2017.

9. ГОСТ Р 56810-2015 Композиты полимерные. Метод испытания на изгиб плоских образцов. Технические условия: утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 ноября 2015 г. № 2067-ст.: дата введения 01.01.2017. Москва : Стандартинформ, 2017.

Информация об авторе

С. В. Морозов – кандидат технических наук, доцент кафедры современных специальных материалов Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

REFERENCES

1. Morozov, S.V., Pavlov, N.A. & Zenin, M.N. (2020). Investigation of the influence of the composition of an epoxy binder on its physical and mechanical. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 140-144. (In Russ.).
2. Solomatov, V.I., Bobryshev, A.N. &

Proshin, A.P. (1983). Clusters in the structure and technology of composite construction materials. *Izvestiya vuzov. Construction and architecture series*, (4), 56-61. (In Russ.).

3. Karnaukhova, A.V. & Ogrel, I.Yu. (2002). Research of heat resistance of structural fiberglass on epoxy binders. *Advances in chemistry and chemical technology*, 16(3), 35-36. (In Russ.).

4. Moshinsky, L. (1995). Epoxy resins and hardeners. Tel Aviv, Arcadia Press Ltd, 370 p.

5. Rusanova, S.N., Sofina, S.Yu. & Stoyanov, O.V. (2008). The influence of organosilicon modifiers on the structural characteristics and operational properties of polymers. *Vestnik of the Kazan technological university*, (5), 85-89. (In Russ.).

6. Polymer composites. (2017). Determination of the impact strength by Isode. *HOST R 57715-2017*. from 01.02.2018. Moscow : Standartinform. (In Russ.).

7. Polymer composites. (2014). Test methods. Tensile tests. *HOST 2656-2014 (ISO 527-4:1997, ISO*

527-5:2009). from 01.09.2015. Moscow : Standartinform. (In Russ.).

8. Polymer composites. (2015). Method for determining the characteristics of the interlayer fracture toughness of multilayer and pultrusion polymer composites. *HOST R 56740-2015*. from 01.01.2017. Moscow : Standartinform. (In Russ.).

9. Polymer composites. (2015). A method for testing the bending of flat samples. *HOST R 56810-2015*. from 01.01.2017. Moscow : Standartinform. (In Russ.).

Information about the author

S. V. Morozov - candidate of technical sciences, associate professor of the department of modern special materials, Polzunov Altai State Technical University.

Статья поступила в редакцию 06.10.2021; одобрена после рецензирования 14.11.2021; принята к публикации 26.11.2021.

The article was received by the editorial board on 6 Oct 21; approved after reviewing on 14 Nov 21; accepted for publication on 26 Nov 21.