

Возможности создания огнестойких, термоупрочняемых и термопластифицируемых при 250°C эпокси-композитных пластмасс с микродисперсиями SiC, TiN и цемента

Opportunities to create fire-resistant, heat-hardened and thermoplastic at 250°C epoxy-composite plastics with microdispersions of SiC, TiN and cement

Д.Л. СТАРОКАДОМСКИЙ

D.L. STAROKADOMSKY

Институт Химии Поверхности им.акад. А.А.Чуйко, НАН Украины, г. Киев
Chuiko Institute of Surface Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine

km80@ukr.net

Приведены новые данные о влиянии на практически важные свойства эпоксидного полимера ряда упрочняющих наполнителей. Выявлены возможности к существенному повышению микротвёрдости – в 1,5–2 раза, модуля при изгибе (в 1,4–1,7 раза), прочности при сжатии (для SiC), стойкости к истиранию и химстойкости (в азотной кислоте и ацетоне/этилацетате). При этом, существенно возрастает термостойкость композиций и их прочностных свойств. Это проявляется в эффектах упрочнения (сравнительно с ненаполненным аналогом) и пластификации таких композитов после деструктурирующих обычных полиэпоксида температур (200–300°C). Данные эффекты не освещены в литературе и названы автором «эффектами термоупрочнения и термопластификации эпоксикомпозитных пластических масс».

Ключевые слова: эпоксидный композит, прочность, микротвёрдость, термостойкость, усадка, диаграммы, набухание в ацетоне, азотной кислоте, термоупрочнение, термопластификация.

New data on the effect of a SiC and TiN fillers on the practically important properties of epoxy polymer are presented. The possibilities for a significant increase in microhardness – 1.5–2 times, bending modulus (1.4–1.7 times), compressive strength (for SiC), abrasion resistance and chemical resistance (in nitric acid and acetone/ethyl acetate) are established. At the same time, the thermal stability of the compositions and their strength properties is substantially increased. This is manifested in the effects of strengthening (compared with the unfilled analogue) and plasticization of such composites after temperatures that destroy the ordinary polyepoxides (200–300°C). These effects are not covered in the literature and are named by the author as “effects of thermal strengthening and thermoplasticization of epoxy composites”.

Keywords: epoxy composite, strength, microhardness, heat resistance, shrinkage, diagrams, swelling in acetone, in nitric acid, thermo-strengthening, thermo-plastication.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-40-43

Введение

Эпоксидная смола – олигомер с концевыми эпоксидными группами, как правило, отверждаемая аминами и ангидридами. Её изобретение русскими химиками Дианиным и Прилежаевым [1] дало начало применению эпоксидных полимеров. Из десятков видов таких смол наибольшее применение получила смола, называемая ЭД-20 у нас (в СССР, а затем в СНГ) и имеющая разные торговые марки за рубежом (Epoxy520, DER33, Raseen и др.). Её популярность обусловлена способностью превращаться в прочную долговечную пластмассу буквально в домашне-дорожных условиях, притом от применения самых доступных наполнителей (песок, глина, каменная крошка, стружки и др.) она нередко лишь укрепляется. Её распространение сдерживается специфичностью использования (нужны навыки смешивания с отвердителем), ядовитостью отвердителей (сама жидкая смола тоже считается не-полезной), необходимостью полной просушки и обезжиривания склеиваемых поверхностей и другими неудобными требованиями.

Как известно, современные представления о структуре наполненных полимеров предусматривают существование уплотнённых граничных слоёв у поверхности частиц наполнителя, плюс разрыхленный (ослабляющий) слой толщиной в десятки микрон [2]. Способность наполнителя к усилению также связывают с образованием печочек, каркасов, агрегатов и других собственных структур наполнителя.

Наполнение эпоксидов цементом, карбидами, нитридами и другими порошками с высокой удельной прочностью – первое, что «приходит в голову» для получения упрочнённых композитов. На

бытовом уровне давно известны эффекты усиления цементов полимерной составляющей (сейчас это эпоксида, силоксаны и акрилаты) или, наоборот, усиления полиэпоксида наполнением. Наполнение же порошками карбидов и нитридов давно привлекает промышленников и исследователей [4–7]. Структура этих дисперсий позволяет предположить усиление полимеров после наполнения.

Методы и реактивы

Прочностные испытания проводили следующим образом:

Прочность при сжатии – с учётом ГОСТ, на образцах-цилиндрах диаметром 6,5 мм и высотой 11±1 мм, на прессе «Луис Шоппер». Модуль определялся согласно ГОСТ (с расчетом по прямому участку кривой нагружения).

Прочность при изгибе – с учётом ГОСТ, на пластинках размером 1×5×0,2 см, на машине ДИ-1. Модуль определялся согласно ГОСТ (с расчетом по прямому участку кривой нагружения)

Микротвёрдость по Роквеллу – на микротвердомере ПИМ, с определением силы вдавливания стальной полусферы до глубины 10–50 мкм.

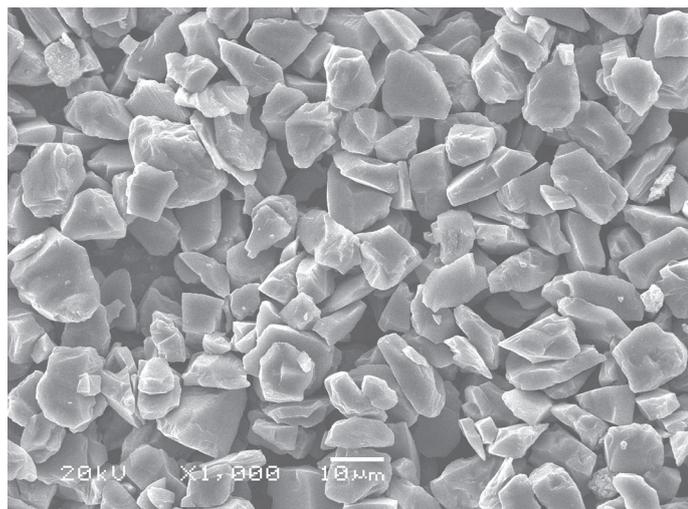
Истирание – по массе истёртого композита после 60 проходов по 20 см на наждаке Р60. Фактическая стойкость – величина, обратная массе истирания X , к тому же должна учитывать разницу в плотности материалов. Поэтому фактическую стойкость к истиранию определяли по формуле $I = \rho / X \rho_0$ (ρ / ρ_0 – соотношение плотностей композита и 0% – полимера, X – масса истёртого композита, мг).

Адгезия при отрыве – согласно ГОСТ, на стальных грибах площадью 5 см², на машине УММ.

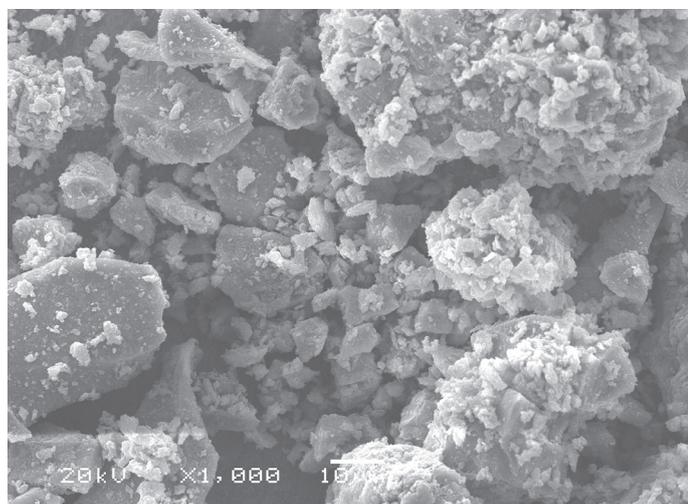
Микроскопия образцов проведена на рентгено-анализаторе GEOL.

Термограммы получали на дериватографе «ЭрденПаулич» в режиме: навеска 100,3 мг, чувствительность – 100 мг, ТГ-500, ДТГ-500, ДТА-250, скорость нагрева 10°/мин.

Морфология композитов согласно микроскопии



SiC исходный (сухой)



Полимер с 50 мас% SiC

Рис. 1. СЭМ порошка карбида кремния и его композита с эпоксидным полимером.

Из СЭМ-фото видно, что исходный SiC как наполнитель представляет «щебнеобразную массу» частиц с признаками кристаллических структур (заострённые края, ровные грани, прямые углы) и размерами 10 ± 5 мкм. После попадания в смолу и отверждения е1, мы наблюдаем увеличенные или уменьшенные частицы и агломераты, размер которых может превышать 30–40 мкм. Но в основном имеются структуры размером 20 ± 5 и очень мелкие 4 ± 2 мкм (группирующиеся вокруг крупных). Можно заключить, что эпоксидная смола оказывает воздействие на размер и структуризацию частиц наполнителя, который, в свою очередь, сравнительно равномерно группируется агломератами. Такой способ расположения позволяет обычно наполнителю играть усиливающую роль за счёт создания собственного каркаса в полимере.

Термостойкость композитов

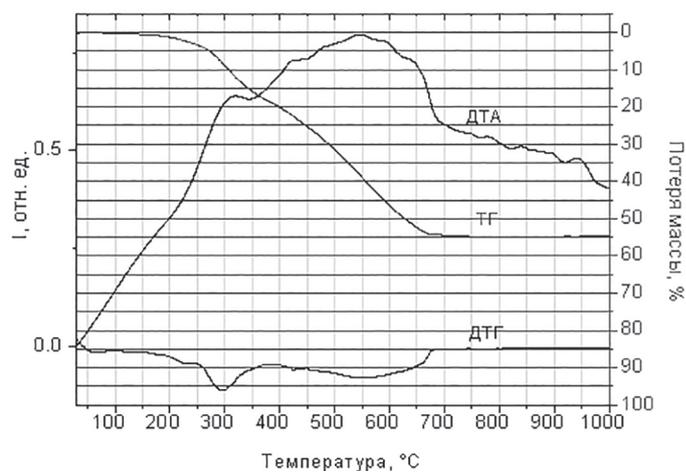
Рост термостойкости после наполнения проявляется в заметном росте огнестойкости – в 1,5–2 раза (с 1,3 до 2 или 3 секунд, табл. 1).

Таблица 1. Огнестойкость композитов по времени возгорания от открытого огня (в скобках – характер разгорания).

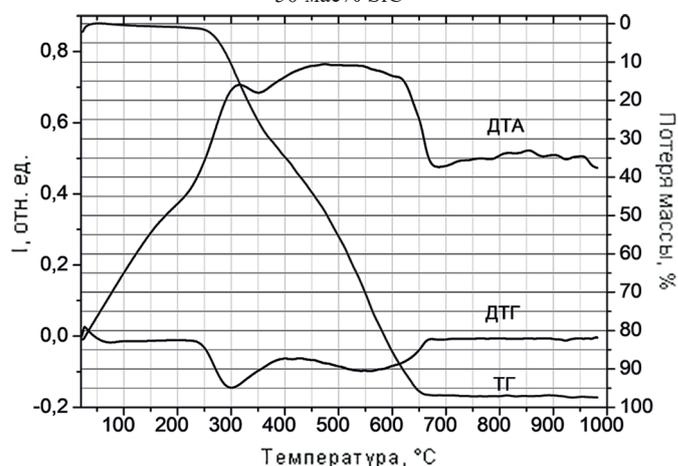
0-полимер	SiC	SiC/Zement	TiN
1,3 (легко)	2 (легко)	3 (трудно)	2 (легко)

Вместе с тем, сравнение термограмм не выявляет кардинальных изменений в температурах деструкции образцов после введения карбида кремния (рис. 2). Так, кривые ДТГ практически идентичны, в том числе температура минимума (300°C). Температура начала активной деструкции (заметный спуск кривой ТГ) даже снижается после наполнения (250°C, а у 0%-полимера – 300°C),

а при 10% потери массы не изменяется (300°C). Существенно различаются лишь кривые ДТА (кривая изменений температуры). Максимумы ДТА у наполненной чуть выше, чем у 0%-полимера (что может говорить о малозначимом росте термостойкости). Различия в потерях массы (98% у ненаполненного и 55% у SiC 50%) понятны, поскольку карбид не горит.



Температура, °C
50 мас% SiC



0 мас% SiC (ненаполненный)

Рис. 2. Термограммы композита с карбидом кремния (SiC 50%) и ненаполненного (0%).

Микротвёрдость композитов при разных терморегимах.

Пример термо-пластификации.

Карбиды и нитриды – тугоплавкие материалы и склонны к повышению сопротивляемости полимеров при повышенных температурах или после термообработки (что подтвердил рост термостойкости, табл. 1). Несмотря на малозначимое влияние данных наполнителей на классическую термостойкость (что выявил метод ДТА/ДТГ), много интересного можно получить при анализе прочности по-разному прогретых образцов.

Термо-прочность композитов хорошо прослеживается на примере микротвёрдости. Как видим, ненаполненный полимер (Н, табл. 2) при мягкой термообработке (55°C) очень пластичен и способен выдерживать внедрение стального пуансона вплоть до предельных глубин (50 мкм и далее). При этом нагрузка микротвёрдости возрастает со 100 до 350–400 Н.

При мягкой термообработке, наполненные составы имеют на 30–50% высшую микротвёрдость чем у Н-полимера. Они в отличие от Н-полимера не отличаются пластичностью, и, как правило, хрупко разрушаются при погружении пуансона свыше 20–30 мкм. Лишь образец с нитридом титана TiN обладает высокой пластичностью при наивысшей микротвёрдости (табл. 2).

Положительное действие наполнителей заметно после жёсткой термообработки (250°C), когда 0%-образец сохраняет микротвёрдость (табл. 2), но теряет пластичность, обугливаясь. Максимальное погружение без растрескивания в этом случае составляет не 50 мкм и более, а лишь 30–40 мкм.

Наоборот, композит с SiC после 250°C приобретает значительную пластичность при сохранении (даже некотором повышении)

показателей микротвёрдости. То же, хотя в меньшей мере, можно сказать о смеси SiC/Zement. То есть композиты с SiC дают более высокую микротвёрдость, чем 0%-полимер, при этом они намного более термостойки, чем 0%-полимер.

Таблица 2. Микротвёрдость наполненных композитов, при разных терморегимах. Курсивом обозначается замер, при котором или до которого образец деформировался. Обозначения разрушения образцов: X – хрупко разрушился, T – треснул.

	Микротвёрдость 10–50 мкм погружения, Н				
	10	20	30	40	50 мкм
Мягкая терм. 55°C 5 ч					
H (нет наполнения)	100	150	230	310	380
SiC	150	210	300 (X)	420(X)	550(X)
SiC/Zement	200	250	300 (X)	X	
TiN	200	270	350	440 (T)	550(T)
После 250°C 1 час					
H	80	170	250	330(X)	X
SiC	100	210	330	430	530
SiC/Zement	100	200	290	390	450(X)
TiN	90	180	300	370	460

Композит с TiN изначально (после 55°C) более твёрд, чем 0%-полимер (на 30–50%, в зависимости от глубины погружения). Но он намного хрупче, трескаясь, как правило, при 30–40 мкм погружения. После же 250°C его пластичность заметно повышается, что, однако, сопровождается падением микротвёрдости (но она остаётся более высокой, чем для 0%-полимера). То есть при любой термообработке композит с TiN даёт более высокую микротвёрдость, чем 0%-полимер. При этом он также намного более термостоек (выдерживает 250°C прогрева), чем 0%-полимер.

Практически немаловажным следствием наполнения можно считать снижение усадки (табл. 3).

Таблица 3. Усадка (мм) цилиндрических образцов высотой 12 мм.

0-полимер	SiC	SiC/Zement	TiN
1,5	0,8	1	1

Прочность при изгибе и сжатии (пример термо-упрочнения).

Эпоксидная пластмасса в плане изгиба консервативна и «не любит» мелкодисперсных добавок, которые чаще всего снижают прочность при изгибе. Не стал исключением и наш случай (что видно из табл. 4). К счастью, влияние SiC и TiN на изгиб не во всём ослабляющее: модуль при изгибе всё же способен существенно повышаться после наполнения – в 1,4–1,7 раз. Из данных видно, что наиболее желательное введение чистых SiC и TiN без дешёвых добавок, поскольку разбавление цементом даёт рост модуля менее чем в 1,4 раза (опуская его до уровня композитов с чистым цементом).

Таблица 4. Прочность при изгибе образцов.

	Прочность σ , кг/мм ² (% к σ для ненап.)	Модуль *10 ³ , кгс/см ²
H (0%-полимер)	10,4 (100%)	18.5 (100%)
SiC	–	32.0 (173%)
SiC/Zement	5,3 (51%)	25.0 (135%)
TiN	6,6 (64%)	28.0 (157%)

Таблица 5. Прочность (усреднённая нагрузка разрушения и модуль при сжатии и истирании. В индексе – максимально полученная нагрузка для данной серии испытаний).

	Истир. X, мг	Фактич. стойкость к истиранию $T = \rho/X\rho_0$	Нагрузка сжатия (% к H) и модуль $E * 10^5$ (% к H)	Нагрузка сжатия после 250°C.
H (0%)	100	0,010 (100%)	430 ⁴⁵⁰ (100%), $E = 15,6$ (100%)	340 (100%)
SiC/Ц	120	0,013 (130%)	430 ⁴³⁰ (100%), $E = 17,7$ (113%)	390 (115%)
SiC	130	0,012 (120%)	470 ⁵⁰⁰ (109%), $E = 16$ (103%)	.*
TiN	140	0,013 (130%)	370 ⁴²⁰ (86%), $E = 14$ (90%)	350 (103%)

* – имеются лишь оценочные данные, говорящие о незначительном снижении показателя после 250°C.

Не менее консервативен эпоксидный пластик и в плане прочности при сжатии. В нашей практике пока не удавалось повысить её добавлением нано- и микродисперсий выше, чем на 40%, и подобные проблемы (судя по публикациям) испытывают и другие исследователи. Из данных таблицы 5 видно, что сравнительно заметное повышение прочности сжатия S возможно лишь при наполнении чистым карбидом кремния – порядка 10% роста (109% для $S_{ср}$ и более 111% для максимально полученного S). Некоторое повышение прочности или модуля возможно и для смешанного наполнителя SiC/Цемент – например, по максимальному S. Отметим обнаруженный для этих композитов эффект, названный мной «термо-упрочнением» [8]: после жёсткой термообработки наполненные композиты остаются более стойкими, чем ненаполненный аналог. То есть налицо рост термостойкости композитной прочности после введения SiC/Цемент и TiN.

Некоторую информацию о действии наполнителя дают диаграммы «нагрузка-деформация». Ненаполненный разрушается пластично – сминается с обозначением предела пластичности и предела окончательного разрушения. Разрушение при сжатии для случая наполнения чистым SiC – строго упругое, без признаков пластичности – в отличие от высокопластичного ненаполненного. Разрушение наполненных SiC и TiN всегда шло по диагонали Чернова-Людерса. Примерно так разрушаются и композиты с SiC и цементом (25 мас% и 25 мас%), но с преобладанием продольных трещин. На диаграммах сжатия это отражается изменением кривой с двугорбой на одногорбую.

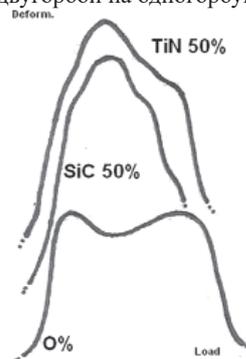


Рис. 3. Диаграммы сжатия композитов.

После наполнения вполне ожидаемо растёт и стойкость T к истиранию (табл. 5), хотя и не так существенно, как в случае наполнения абразивными порошками.

Такой же перспективный усилитель как нитрид титана приводил к заметному падению обоих показателей S и X до уровня 70–85% от показателей для ненаполненного. Характер разрушения после добавления TiN (по диагонали Чернова) здесь говорит о перестройке структуры композита, делающей разрушение упругим (как в случае с SiC и цементом). Правда, заметно, что TiN всё же оставляет композиту некую пластичность (в отличие от SiC) – из диаграммы (рис. 3) мы видим подобие второго порога («горба») разрушения.

Набухание и стойкость в агрессивных средах.

А. Набухание в 25%-й HNO₃.

Набухание в разбавленной HNO₃, как известно [3], не описывается классической кривой. Набухание полиэпоксида в неконцентрированной азотной кислоте проходит как минимум через две последовательные стадии. Это видно и из кривых набухания: первый период активного набухания заканчивается в 5–10 дней или ранее (для состава с SiC). После 5–15 дней стабилизации (квазинасыщения) начинается второй этап, который также завершается «выходом кривой на плато» на 30–40-й день выдержки (или позже, как для TiN).

Можно видеть – ненаполненный образец начинает набухать активнее всех и раньше всех (кроме состава с SiC). Уже к четвёртому дню его степень набухания Q стабилизируется на уровне 4%. К такому показателю наполненные образцы подходят лишь спустя 3–4 недели. В дальнейшем лишь образец с TiN теряет стойкость, стремительно набухая (с признаками разложения в виде пузырьков) спустя месяц выдержки. Остальные наполненные образцы, в отличие от H-полимера, демонстрируют устойчивость к набуханию, не выводя показатель степени за пределы 5%.

Можно заключить, что наполнение взятыми дисперсиями приводит к росту стойкости к набуханию в азотной кислоте – особенно в начальный (до 3 недель) период выдержки.

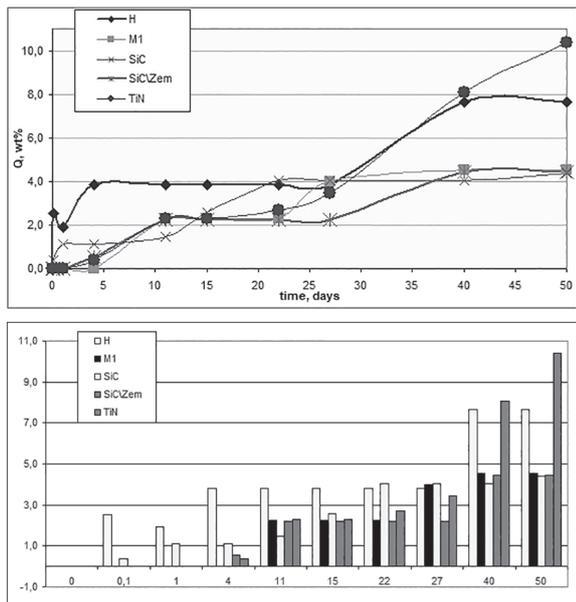


Рис. 4. Кривые и гистограмма набухания в 25% HNO₃.

Б. Набухание и деструкция в ацетон:этилацетате.

Ацетон и его смесь с этилацетатом (известна как «жидкость для снятия лака для ногтей») наравне с хлоруглеродами выступают наиболее агрессивной средой для полиэпоксидов.

Из визуальной оценки выдержанных всего 1 день образцов видно, как быстро и деструктивно влияет смесь на H-полимер. Наполнение, однако, позволяет кардинально решить проблему деструкции, оставляя композиты цельными даже после длительной выдержки в ацетон-этилацетате. Лишь в случае с TiN образец имел незначительные отколы после 1 дня выдержки (рис. 5). При этом заметно снижается и степень набухания Q. Для всех образцов имеем подобный вид кривых набухания – максимум при 1 дне выдержки сменяется снижением Q (вероятно, вследствие усиления обратного процесса – вымывания). Как видим, все наполнители (помимо препятствия развалу образца в ацетоне) позволяют существенно снизить активность набухания в первые часы и дни выдержки.

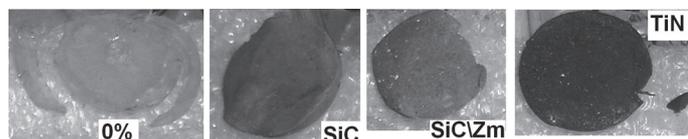


Рис. 5. Вид образцов после 1 дня выдержки в смеси ацетон – этилацетат. Слева направо – ненаполненный (деструктировал); образцы: с 50% мас. SiC; SiC/цемент; TiN (частично деструктировал).

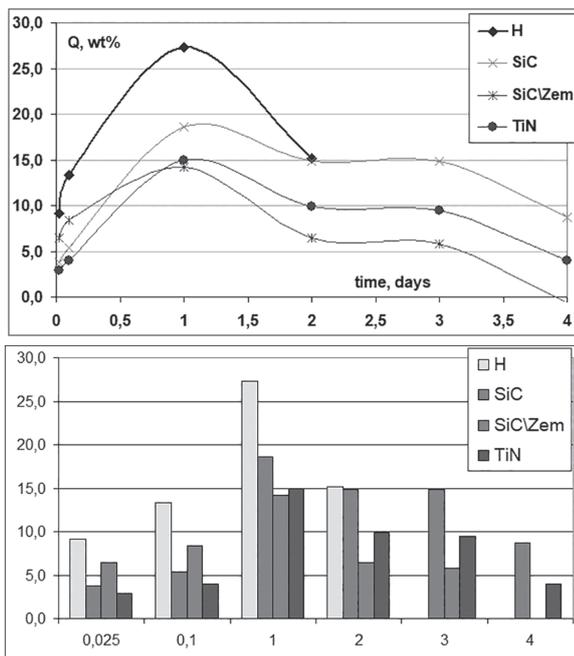


Рис. 6. Кривые и гистограмма набухания в ацетон-этилацетате.

Выводы

1. Введение карбида кремния и нитрида титана в эпоксидную смолу позволяет получать седиментационно-стойкие хорошо формируемые и отверждаемые с уменьшенной усадкой массы.
2. Метод ДТА не выявляет существенных изменений в интервалах термоокислительной деструкции после наполнения. Вместе с тем, обнаружено положительное влияние наполнителей на огнестойкость композитов.
3. Наполнение позволяет заметно (в 1,3–2 раза) повысить микротвёрдость композитов, но при этом заметно растёт их хрупкость. Жёсткая термообработка (250°C) выявляет дополнительный резерв упрочнения наполнением, делая их пластичными (в то время как ненаполненный полимер охрупчивается). Этот эффект назван термопластификацией.
4. Прочность при изгибе существенно (в 1,6–2 раза) падает после наполнения. При этом также существенно возрастает модуль упругости, особенно в случае наполнения карбидом кремния (в 1,73 раза). Практически это означает получение менее прогибающихся под нагрузкой композитов, которые, однако, трескаются при меньших нагружениях, чем ненаполненный полимер.
5. Прочность при сжатии заметно зависит от наполнителя. Существенно падая для случая TiN, она заметно возрастает для SiC, а смесь SiC/Цемент её не изменяет. Модуль упругости несколько возрастает, а анализ диаграмм говорит о потере пластичности после наполнения (особенно для SiC). Интересным видится факт большей термопрочности (стойкости прочности сжатия к нагреву) после наполнения, в особенности смесь SiC/Цемент. Этот эффект назван термоупрочнением.
6. Наполнение взятыми дисперсиями приводит к росту стойкости к набуханию в азотной кислоте – для всех в начальный (до 3 недель) период выдержки, а для SiC/Цемент – на всех стадиях. Отмечено кардинальное повышение стойкости к ацетону и этилацетату после наполнения (особенно для SiC/Цемент).
7. Результаты показывают малоперспективность в качестве общеусиливающего наполнителя TiN (он усиливает лишь некоторые характеристики), и высокую перспективность SiC и его композиций с водо-вязущими (на примере цемента М400).

Литература

1. Старокадомский Д.Л. Длинный век эпоксидки. / Наука и Жизнь, №1, 2018, С.66–71.
2. Липатов Ю.С. Физико-химия наполненных полимеров. Киев, Наукова Думка, 1991. – 220 с.
3. Старокадомский Д.Л. Некоторые особенности набухания фотополимерных композитов с различным содержанием высокодисперсного кремнезёма. // Пластические Массы. – 2008. – №2. – С.33–36.
4. Емелина О.Ю. Композиционные полимерные материалы, модифицированные дисперсными наполнителями, применяемые в строительстве и при ремонте техники // Вестник Казанского технологического университета. 2014. С.128–130.
5. Poornima V., Pionteck J., Huczko A., Puglia D., Kenny J., Thomas S. Liquid rubber and SiC-nanofiber modified epoxy nanocomposites: volume shrinkage, cure kinetics & properties // Composite Science and Technology. 2014. Vol.102, P.65–73.
6. Каблов В.Ф., Лифанов В.С., Логвинова М.Я., Кочетков В.Г. Огнестойкие эпоксидные композиты, наполненные карбидом кремния.// Современные проблемы науки и образования. 2013. № 6. С.10–17.
7. Золотарёва В.В., Григоренко Т.И., Кочергин Ю.С., Самойлова Е.Э. Влияние мелкодисперсных наполнителей (BN, SiO₂, Cr₂O₃, оми-акарб, железный порошок) на износ эпоксидных и эпоксидно-каучуковых полимеров.// Современные строительные материалы. 2013. №1(99). С.108–114.
8. Старокадомский Д.Л. Термоусиление и термопластификация. Способ усиления эпоксидной смолы цементом и наоборот. // Наука и Техника (официальный сайт журнала). – 2018.12. <https://naukatehnika.com/usileniya-czementa-epoksidnoj-smoltoj.html>.