

PACS: 74.72.Lw, 81.40.L

В.А. Белошенко<sup>1</sup>, А.П. Борзенко<sup>1</sup>, В.А. Глазунова<sup>1</sup>, М.К. Пактер<sup>2</sup>

## ТЕРМОУСАЖИВАЮЩИЕСЯ МУФТЫ ИЗ НАПОЛНЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

<sup>2</sup>Украинский государственный НИИ пластических масс

*Изучены физико-механические характеристики термоусаживающихся муфт, изготовленных из композиций, наполненных наноразмерными порошками  $ZrO_2$ . Показано, что в случае порошков, содержащих агрегаты из сильно связанных частиц  $ZrO_2$ , пластичность и максимальная степень термоусадки муфт в зависимости от концентрации наполнителя изменяются экстремально, достигая наибольших значений в области концентраций  $ZrO_2$ , соответствующей 20 wt%. Явление пластификации объясняется особенностями деформации агрегатов наполнителя и их способностью к избирательной адсорбции компонентов эпоксидной композиции.*

### Введение

Ранее [1,2] был предложен способ изготовления термоусаживающихся муфт из эпоксидных полимеров (ЭП), основанный на дорновании трубчатой заготовки, полученной из материала с достаточно высоким уровнем пластичности. Такие изделия могут применяться для создания различного типа муфто-клеевых неразъемных соединений [2–4]: труб, кабелей высокого напряжения, элементов конструкций различного назначения и т.д. С целью повышения их эксплуатационных характеристик и защиты от внешних воздействий разработаны двухслойные термоусаживающиеся муфты, в которых внешняя втулка выполнена из термопластичного, а внутренняя – из термореактивного (эпоксидного) полимеров [5]. Несмотря на имеющийся ассортимент рассматриваемых изделий, по-прежнему существует необходимость в получении таковых с новым комплексом свойств, расширяющим их функциональные возможности.

Одним из распространенных способов модификации полимеров является введение в них твердых нерастворимых добавок, позволяющих эффективно регулировать механические свойства. Как правило, присутствие наполнителя повышает упругие и прочностные характеристики и уменьшает пластичность. В то же время снижение деформационной способности отрицательно

отражается на способности материала к термоусадке. Поэтому предпочтительный интерес представляют наполненные композиции, сохраняющие или увеличивающие уровень пластичности по сравнению с матричным полимером. Авторы [6,7] наблюдали указанный эффект в наноккомпозитах, что позволяет считать наполнители с наноразмерными частицами наиболее перспективными в плане достижения требуемого результата.

В настоящей работе исследовано влияние наполнителей в виде наноразмерных порошков диоксида циркония на физико-механические характеристики термоусаживающихся муфт из эпоксидных полимеров.

### Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы использовали эпоксидную композицию, включающую сложный диглицидиловый эфир (СДГЭ) гидрофталевой кислоты, блоколигомер (БО) из алифатической эпоксидной смолы и кислого олигоэфира, эпоксидиановую смолу (ЭД) с молекулярной массой 390–430, изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид (ИМТГФА) и трис (диметиламинометил) фенол (ТДАФ) [2]. Соотношение ингредиентов составляло, wt%.: СДГЭ – 77.5; БО – 20; ЭД – 2.5; ИМТГФА – 68; ТДАФ – 0.7.

Порошки наполнителя были изготовлены по одной технологии – осаждением из оксихлоридов циркония и отличались условиями получения: № 1 синтезирован в лабораторных условиях, № 2 получен из промышленного полупродукта (гидроксида) с последующей обработкой в лабораторных условиях и № 3 произведен промышленным способом. Концентрацию наполнителя  $C$  варьировали от 0 до 30 wt% (содержание ЭП принимали за 100%).

Образцы для исследований изготавливали смешиванием компонентов эпоксидной композиции с порошком  $ZrO_2$  в необходимом соотношении с последующим отверждением этой смеси в соответствующих формах при 120°C в течение 4 h. Смешивание осуществляли при температуре  $T = 60–70^\circ C$  с помощью механической мешалки. Для предотвращения процесса седиментации отверждение проводили при вращении форм. В зависимости от характера использованного наполнителя получали 3 разновидности полимерных композиций.

Термоусаживающиеся фитинги (муфты) изготавливали методом дорнования трубчатой заготовки. Исходные размеры муфт: внутренний диаметр  $d_0 = 20$  mm, высота – 35 mm; толщина стенки – 3.5 mm. Дорнование осуществляли в высокоэластичном состоянии с последующим охлаждением деформированной заготовки на дорне до температуры ниже температуры стеклования  $T_g$  полимерной матрицы. Степень деформации определяли по формуле:  $\varepsilon = \frac{d - d_0}{d} \cdot 100\%$ , где  $d$  – диаметр дорна.

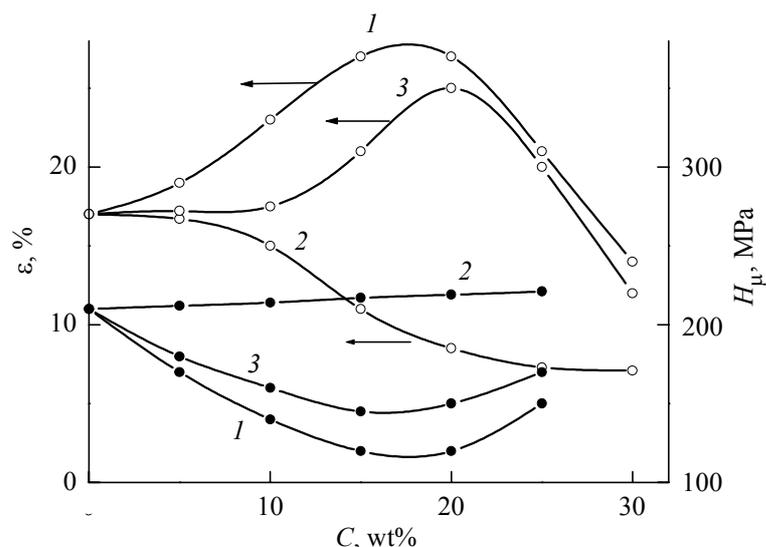
Микротвердость  $H_\mu$  измеряли на образцах, вырезанных из муфт после их термоусадки. Нагрузка на индентор составляла 5 N. Среднее значение  $H_\mu$  рассчитывали по 10–15 отпечаткам.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термомеханический анализ (ТМА) осуществляли для образцов, вырезанных из муфт, с использованием термомеханического комплекса Du Pont 9900. Скорость нагрева образцов составляла  $10 \text{ deg}\cdot\text{min}^{-1}$  (ДСК) и  $5 \text{ deg}\cdot\text{min}^{-1}$  (ТМА).

Исследование фракционного состава и морфологии порошков  $\text{ZrO}_2$  проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). С этой целью порошки препарировали по специально разработанной в ДонФТИ НАНУ методике с использованием ультразвукового распыления. Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по формуле Селянова–Шеррера из полуширины  $B_{0.5}$  дифракционных пиков плоскостей (111). Для изучения поверхности разрушения композитов использовали метод двухступенчатых реплик. Исследования выполняли на приборе JEM-200A фирмы JEOL.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости предельной степени деформации дорнованием, при которой трубчатая заготовка не подвергается разрушению, от концентрации  $\text{ZrO}_2$ . Они соответствуют трем вариантам композиций, отличающимся способом получения  $\text{ZrO}_2$ . Для композиции № 1 имеет место экстремальный тип зависимости  $\varepsilon(C)$  с вершиной максимума в области концентраций наполнителя  $C = 15\text{--}20 \text{ wt}\%$ . В случае композиции № 3 также наблюдается максимум, но не во всем интервале  $C$ , а при содержании  $\text{ZrO}_2$  более  $10 \text{ wt}\%$ . В области малых концентраций  $\varepsilon$  не зависит от  $C$ . Поведение композиции № 2 существенно отличается от остальных. Увеличение в ней массовой доли  $\text{ZrO}_2$  приводит к снижению деформационной способности материала.



**Рис. 1.** Зависимость предельной степени деформации заготовки  $\varepsilon$  и микротвердости  $H_\mu$  от концентрации наполнителя  $C$ . 1, 2, 3 – соответственно композиты № 1, 2, 3

Характер зависимостей  $H_{\mu}(C)$  также в определенной степени согласуется с результатами исследования деформационной способности муфт (рис. 1), хотя измерения  $H_{\mu}$  и проводились на материале, находящемся в стеклообразном состоянии. С ростом доли наполнителя у композиции № 2 отмечается очень незначительное увеличение микротвердости, в то время как для композиций № 1 и 3 имеет место экстремальное изменение  $H_{\mu}$  с минимумом при  $C = 15$  wt%. Поскольку величина  $H_{\mu}$  пропорциональна пределу текучести  $\sigma_{ysl}$  [8], можно считать, что в области концентраций, близкой к  $C = 15$  wt%, у композиций № 1, 3 происходит максимальное разупрочнение. Для композиции № 2  $\sigma_{ysl}$  практически не изменяется.

Данные калориметрических и термомеханических исследований (табл. 1, 2) свидетельствуют о том, что выбранные наполнители не являются инертными по отношению к полимерной матрице. На это указывают различия в величинах  $T_g$ , ширины температурного интервала стеклования  $\Delta T_g$ , скачка теплоемкости  $\Delta C_p$  в области  $T_g$  и др. Наблюдаемые различия указывают на сокращение длины межузловых цепей в наполненных композициях по сравнению с ЭП [9]. Это является естественным следствием наполнения системы, поскольку частицы  $ZrO_2$  могут играть роль узлов полимерной сетки в композите. Однако характер влияния  $ZrO_2$  зависит от способа его получения.

Таблица 1

Данные ДСК-исследований композиций ЭП– $ZrO_2$

Состав композиции	$T_{g_2}, ^\circ C$	$\Delta T, ^\circ C$	$\Delta C_p, J/(g \cdot K)$
ЭП	49	7	0.16
ЭП + 20 wt% $ZrO_2$ :	51		
№ 1		13	0.26
№ 2		15	0.27
№ 3		9	0.23

Таблица 2

Данные ТМА-композиций ЭП– $ZrO_2$

Состав композиции	$T_g, ^\circ C$	$T_{max}, ^\circ C$	$T_f, ^\circ C$	$\alpha_{T_{max}}, \mu m/(m \cdot K)$	$\Delta h/h, \%$	$T_2, ^\circ C$
ЭП	59	65	74	4330	3.90	140
ЭП + 15 wt% $ZrO_2$ :	62	69	75	214	0.20	–
№ 1						
№ 2						
№ 3	63	64	70	91	0.06	135

Примечание.  $T_{max}, T_f$  – температуры, соответствующие максимуму и окончанию основного процесса расширения;  $T_2$  – температура начала новой ступени расширения;  $\alpha_{T_{max}}$  – коэффициент термического расширения, соответствующий области перед  $T_{max}$ ;  $\Delta h/h$  – относительная деформация, соответствующая интервалу  $T_g - T_f$ .

Сетка композиции № 1 по сравнению с таковой для композиции № 3 имеет деформационно-температурные показатели ( $\alpha_{T_{\max}}$ ,  $\Delta h/h$ ), позволяющие ожидать более высокую деформационную способность у этого материала. В то же время они ниже, чем у ЭП и даже у композиции № 2, что позволяет говорить о полной корреляции с данными рис. 1. Для ЭП и композиций № 2 и 3 на кривой ТМА в области высоких температур имеет место излом, отмечаемый температурой  $T_2$ . Он свидетельствует о наличии часто сшитых участков полимерной сетки с более высокой  $T_g$  [10], которые могут ограничивать деформационные резервы материала. В связи с этим логично связать более высокие значения  $T_2$  (более плотная сетка) с меньшей пластичностью. Из табл. 2 видно, что наблюдаемые изменения в величине  $T_2$  не согласуются с результатами дорнования трубчатых заготовок. Все перечисленные несоответствия заставляют искать причину пластификации муфт в природе самого наполнителя.

Рентгеноструктурные и электронно-микроскопические исследования показали, что порошки  $ZrO_2$ , полученные в различных условиях, имеют близкие значения ОКР, но существенно отличаются друг от друга своей морфологией (табл. 3). Их особенности можно охарактеризовать путем оценки размера первичных частиц, агрегатов и агломератов, а также степени связности частиц в агрегатах (плотности агрегатов). О величине последней можно достаточно уверенно судить на основании электронно-микроскопических изображений порошков, поскольку в методике их препарирования используется ультразвук.

Характерными особенностями порошков № 1 и 3 являются высокая степень связности в агломератах и наличие большого количества пор в частицах, что свидетельствует о протекании диффузионных процессов в порошковой системе в ходе ее приготовления. Пористый агрегат, формирующийся обычно на начальных стадиях, при высокотемпературной обработке превращается в поликристаллическую частицу. Порошок № 2 хоть и представлен, как и № 3, частицами с бимодальным распределением, но их взаимодействие в агрегатах довольно слабое.

Увеличение пластичности композиций с ростом концентрации наполнителя, обнаруженное в наших экспериментах, не совпадает с обычно наблюдаемым поведением таких материалов. Еще более удивительным оказывается факт снижения пластичности композиции № 2 на фоне ее повышения у образцов композиций № 1 и 3. Данные ДСК, ТМА и структурных исследований

Таблица 3

**Характеристики порошков наполнителя по данным рентгеноструктурного анализа (ОКР) и электронной микроскопии**

Наполнитель	Характерные размеры, nm			
	ОКР	частиц	агрегатов	агломератов
№ 1	37	40	200	500–1000
№ 2	35	20–40	300	300–2000
№ 3	24	20–100	300	2000–3000

не позволяют однозначно объяснить отмеченные различия в механических свойствах ЭП и композиций. Для выяснения возможных причин неординарного поведения композиций в условиях приложения нагрузки были проведены электронно-микроскопические исследования изломов. Оказалось, что характер разрушения в сравниваемых образцах различен. В композициях № 1 и 2 трещина идет через агрегаты (рис. 2, *a, б*). При этом плотность частиц в агрегатах композиции № 1 существенно выше, чем № 2. В образцах композиции № 3 (рис. 2, *в*) плотность частиц в агрегате сопоставима с № 1, но трещина распространяется по границе между матрицей и наполнителем.

Анализ полученных данных и литературных источников приводит к мысли о том, что в нашем случае значительную роль в разрушении и, следовательно, пластичности играют агрегаты и степень связности в них частиц, а не адгезионная связь частиц наполнителя с матрицей, обсуждаемая в других работах. Немаловажное значение также имеет тот факт, что размер частиц соответствует нанометровому диапазону.

Структура агрегата с сильно связанными наночастицами при деформировании допускает их поворот и скольжение [11], на что расходуется энергия развивающейся трещины, обуславливая тем самым повышение пластичности материала. Количество и распределение агрегатов на пути продвигающейся трещины имеет важное значение. Если их мало, то трещина продвигается быстро, а когда их очень много, агрегаты выполняют роль преград для продвижения трещины, и возникает определенная доля упрочняющего

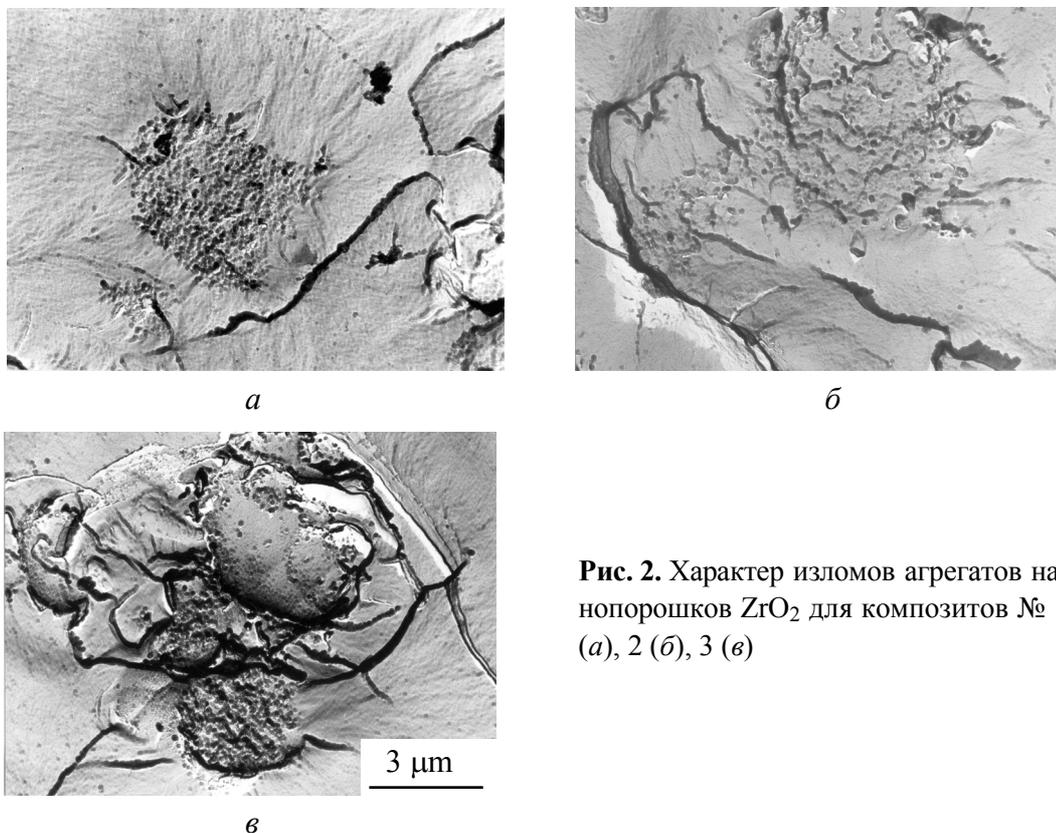


Рис. 2. Характер изломов агрегатов нанопорошков  $ZrO_2$  для композитов № 1 (*a*), 2 (*б*), 3 (*в*)

эффекта. Таким образом, с ростом концентрации  $ZrO_2$  у композиций № 1 и 3 вначале наблюдается увеличение, а затем – снижение пластичности (см. рис. 1). Сдвиг максимума зависимости  $\varepsilon(C)$  в сторону более высоких значений концентрации наполнителя в случае композиции № 3, вероятно, связан с тем, что агрегаты в нем имеют существенно бóльшие размеры и, следовательно, их мало, а пористые частицы  $ZrO_2$  создают поликристаллические образования. Повороты и скольжение частиц в них затруднены по сравнению с композицией № 1, поэтому заметное увеличение пластичности наблюдается при бóльших, чем в случае композиции № 1, концентрациях  $ZrO_2$ . В то же время в образцах композиции № 2 из-за слабого взаимодействия частиц в агрегатах повороты и скольжение между ними не реализуются, поэтому при повышении содержания наполнителя во всем исследованном интервале наблюдается снижение пластичности, причем тем существеннее, чем больше количество частиц в композите.

Еще одной возможной причиной эффекта пластификации можно считать избирательную адсорбцию компонентов неотвержденной композиции пористыми агрегатами  $ZrO_2$ . Сорбируются компоненты, способные образовать густую сетку, в частности ИМТГФА. В результате, хотя в композициях № 1 и 3 и наблюдается увеличение эффективной плотности узлов полимерной сетки по сравнению с ЭП, в материале присутствуют участки с разреженной сеткой, обеспечивающие повышение ее пластичности. Подобное изменение механических свойств, связанное с отклонением от стехиометрического состава эпоксидной композиции, вызванным недостатком ИМТГФА, отмечалось в работе [12]. Различие в характерах зависимостей  $\varepsilon(C)$  композиций № 1 и 3 объясняется неодинаковой плотностью микропор в порошках  $ZrO_2$ . В случае композиции № 1, где плотность микропор выше, процесс адсорбции начинается при меньших концентрациях  $ZrO_2$ .

### Выводы

1. Установлено, что введение в ЭП нанопорошков  $ZrO_2$  со значительной пористостью агрегатов и высокой степенью связи между первичными частицами позволяет до 1.5 раз повышать деформируемость композиции в высокоэластическом состоянии.

2. Явление пластификации полимерной композиции может быть связано с возможностью поворотов и скольжения первичных частиц в агрегатах наполнителя, а также избирательной адсорбцией агрегатами наполнителя компонентов отверждающейся системы.

Авторы выражают благодарность Г.Я. Акимову и В.М. Тимченко за предоставленные порошки  $ZrO_2$ .

1. В.О. Білошенко, В.Ф. Строганов, В.І. Шелудченко, Патент 10299, Україна, Бюл. № 4 (1996).

2. В.А. Белошенко, В.Ф. Строганов, В.И. Шелудченко, Э.В. Амосова, Патент 2141600, РФ, Бюл. № 32 (1999).
3. В.Ф. Строганов, В.О. Білошенко, В.І. Шелудченко, Патент 10298, Україна, Бюл. № 4 (1996).
4. В.О. Білошенко, О.П. Борзенко, В.М. Варюхін, Патент 1332, Україна, Бюл. № 8 (2002).
5. В.О. Білошенко, В.Ф. Строганов, В.І. Шелудченко, В.М. Варюхін, Патент 23579А, Україна, Бюл. № 4 (1998).
6. М. Зеленкова-Мышкова, Ю. Зеленка, В. Шпачек, Ф. Соча, Механика композит. материалов **39**, 177 (2003).
7. А.А. Охлопкова, С.А. Слепцова, Механика композит. материалов **39**, 183 (2003).
8. F.J. Balta Calleja, Structure Development During Polymer Processing, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London (2000), p. 145.
9. В.А. Бернштейн, В.М. Егоров, Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров, Химия, Ленинград (1990), с. 256.
10. М.К. Пактер, Ю.С. Зайцев, Г.В. Борисенко, Ю.М. Парамонов, Т.К. Муратов, Ю.В. Зеленева, Пласт. массы № 10, 7 (1987).
11. X.-L. Jiang, E. Jordan, L. Shaw, M. Gell, Фіз.-хім. механіка матеріалів № 2, 122 (2003).
12. В.А. Белошенко, Г.В. Борисенко, Г.Т. Евтушенко, Г.И. Свиридов, ФТВД **3**, № 4, 34 (1993).

*V.A. Beloshenko, A.P. Borzenko, V.A. Glazunova, M.K. Pakter*

## THERMALLY SHRINKABLE COUPLINGS FROM FILLED EPOXY COMPOSITIONS

Physical and mechanical characteristics of thermally shrinkable couplings from compositions filled with nanodimensional  $ZrO_2$  powders have been studied. It is shown that in the case of powders with aggregates of strongly coupled  $ZrO_2$  particles there is an extreme variation of plasticity and maximum degree of thermal shrinkage depending on filler concentration. They reach the highest values in the region of  $ZrO_2$  concentrations corresponding to 20 wt%. Plasticization phenomenon is explained by a peculiar deformation of filler aggregates and their capacity for selective adsorption of components of the epoxy composition.

**Fig. 1.** Dependence of the limiting degree of billet deformation  $\varepsilon$  and microhardness  $H_\mu$  on filler concentration  $C$ . 1, 2, 3 – composite № 1, 2, 3, respectively

**Fig. 2.** Character of fracture of  $ZrO_2$  nanopowder aggregates for composites № 1 (a), 2 (b), 3 (c)