

# Наука — виробництву

УДК 667.64:678.026

## ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ ДЛЯ РЕМОНТУ УСТАТКУВАННЯ ГАЗОТРАНСПОРТНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

*О.О. Сапронов*

*Херсонська державна морська академія; 73000, м. Херсон, проспект Ушакова, 20,  
e-mail: k s m a @ k s m a . k s . u a*

*Досліджено термічний коефіцієнт лінійного розширення композитних матеріалів у різних діапазонах температур. Для формування композитних матеріалів використано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20, який характеризується високою адгезійною та когезійною міцністю, незначною усадкою і технологічністю при нанесенні на довговимірні поверхні складного профілю. Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА, що дозволяє затверджувати матеріали за кімнатних температур. Композитний матеріал формували з дотриманням температурно-часових режимів, які включають дозування епоксидної смоли ЕД-20, дозування дисперсного наповнювача та подальше введення його у епоксидний зв'язувач, гідродинамічне суміщення епоксидної смоли ЕД-20 і дисперсного наповнювача, ультразвукова обробка композиції впродовж 1,5 хв, охолодження композиції до кімнатної температури, введення твердника ПЕПА з подальшим перемішуванням композиції, полімеризація за експериментально встановленим режимом. З метою стабілізації структурних процесів у матриці матеріал витримували на повітрі за кімнатної температури.*

*В результаті експериментальних досліджень встановлено оптимальний вміст часток гранульованого шлаку  $q = 40$  мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20 і 10 мас.ч. твердника ПЕПА. Такі матеріали характеризуються найменшим значенням термічного коефіцієнту лінійного розширення у високотемпературній області –  $\alpha = (7,93) \times 10^{-5} K^{-1}$ , що пов'язано із зменшенням деформації і рухливості ланцюгів та сегментів макромолекул епоксидного олігомеру внаслідок ущільнення просторової сітки полімеру.*

*Ключові слова: епоксидний олігомер, покриття, термічний коефіцієнт лінійного розширення, технологія формування, наповнювач.*

*Исследован термический коэффициент линейного расширения композитных материалов в различных диапазонах температур. Для формирования композитных материалов использован эпоксидный диановый олигомер марки ЭД-20, который характеризуется высокой адгезионной и когезионной прочностью, незначительной усадкой и технологичностью при нанесении на длинномерные поверхности сложного профиля. Для сшивания эпоксидной композиции использован отвердитель полиэтиленполиамин ПЕПА, что позволяет отверждать материалы при комнатных температурах. Композитный материал формировали с соблюдением температурно-временных режимов, включающих дозирование эпоксидной смолы ЭД-20, дозирование дисперсного наполнителя и дальнейшее введение его в эпоксидный соединитель, гидродинамическое совмещение эпоксидной смолы ЭД-20 и дисперсного наполнителя, ультразвуковую обработку композиции в течение 1,5 мин, охлаждение композиции до комнатной температуры, введение отвердителя ПЕПА с последующим перемешиванием композиции, полимеризацию по экспериментально установленным режимам. С целью стабилизации структурных процессов в матрице материал выдерживали на воздухе при комнатной температуре.*

*В результате экспериментальных исследований установлено оптимальное содержание частиц гранулированного шлака  $q = 40$  мас.ч. на 100 мас.ч. олигомера ЭД-20 и 10 мас.ч. отвердителя ПЕПА. Такие материалы характеризуются наименьшим значением термического коэффициента линейного расширения в высокотемпературной области –  $\alpha = (7,93) \times 10^{-5} K^{-1}$ , что связано с уменьшением деформации и подвижности цепей и сегментов макромолекул эпоксидного олигомера в результате уплотнения пространственной сетки полимера.*

*Ключевые слова: эпоксидный олигомер, покрытие, термический коэффициент линейного расширения, технология формирования, наполнитель.*

*The thermal coefficient of linear expansion of composite materials at different temperature ranges is studied. To form composite materials the epoxy diane oligomer of the mark ED-20 has been used, which is characterized by*

high adhesion and cohesive durability, insignificant shrinkage and technological ability when applied on longitudinal surfaces of a complex profile. For linking the epoxy compositions, a polyethylenepolyamine PEPA has been used, which allows to harden materials at room temperatures. The composite material was formed in accordance with the temperature-time regimes, which included the dosage of the epoxy resin ED-20 and the disperse filler and its subsequent introduction into the epoxy binder, the hydrodynamic combination of the epoxy resin ED-20 and dispersed filler, ultrasound treatment of the composition for 1.5 min, cooling the composition to room temperature, putting the hardening agent PEPA, followed by mixing the composition, polymerization under the experimentally established regime. In order to stabilize the structural processes in the matrix, the material was kept in air at room temperature.

As a result of experimental studies, the optimum content of particles of granulated slag  $q = 40$  weight fractions was found per 100 weight fractions of oligomer ED-20 and 10 weight fractions of a hardening agent PEPA. Such materials are characterized by the smallest value of the thermal coefficient of linear expansion in the high-temperature region –  $\alpha = (7.93) \times 10^{-5} K^{-1}$ , which is associated with a decrease in the deformation and mobility of the chains and segments of the macromolecules of the epoxy oligomer due to the sealing of the polymer space network.

Key words: epoxy oligomer, coating, thermal coefficient of linear expansion, formation technology, filler.

### Постановка проблеми

Зниження надійності магістральних газопровідних мереж спричиняє загальна та локальна корозія, а також технологічні дефекти металу трубопроводів і пористість гумово-бітумних ізоляційних покриттів, які використовують для захисту металу. Тому одним з основних напрямків підвищення надійності устаткування газотранспортної промисловості, зокрема магістральних трубопроводів, які працюють в умовах високих і низьких температур, гідроабразивного і кавітаційного руйнування, є використання нових полімеркомпозитних матеріалів (ПКМ). Полімеркомпозитні матеріали забезпечують необхідний комплекс фізико-механічних властивостей, корозійну тривкість та зносостійкість, а також високу ремонтоздатність завдяки багаторазовому відновленню поверхонь композитними покриттями. У цьому напрямку цікавим є використання ПКМ на основі епоксидних зв'язувачів, які, крім вказаних властивостей, характеризуються підвищеною адгезійною міцністю до металевої основи, високими показниками фізико-механічних властивостей, корозійною тривкістю, технологічністю формування покриттів на довговимірних поверхнях складного профілю [1-3].

### Аналіз останніх досліджень і публікацій

Аналіз результатів досліджень (Ліпатова Ю.С., Мамуні Є.П., Похмурського В.І., Костецького Б.І. (Україна); Белого В.А. (Білорусь); Шарпа Г. (Німеччина), Бартенева Г.М., Крагельського І.В., Гаркунова Д.Н. (Росія)) показує, що одним із ефективних шляхів регулювання експлуатаційних характеристик КМ є науково-обґрунтоване введення наповнювачів різної фізико-хімічної природи, активності відносно полімерної матриці та дисперсності [4-8]. Водночас, окремим напрямком поліпшення властивостей композитних матеріалів є використання більш дешевих матеріалів. Це дозволяє здешевлювати епоксидні композиції шляхом збільшення об'єму, що, у свою чергу, призводить до зменшення витрат на операції відновлення пошкоджених поверхонь устаткування газотранспортної промисловості. Одним із дешевих наповнювачів, отриманих при вторинній переробці відходів металургійного виробництва,

є гранульований шлак, поверхня якого характеризується значною пористістю 60...70%, що дає змогу використовувати його як добавки для епоксидного зв'язувача. Тому актуальним є проведення комплексних досліджень щодо впливу дисперсних часток на теплофізичні властивості епоксикомпозитних матеріалів та визначення оптимального вмісту у епоксидному зв'язувачі [6-10].

**Метою роботи** є дослідження впливу гранульованого шлаку на теплофізичні властивості композитних матеріалів, призначених для ремонту устаткування газотранспортної промисловості.

### Матеріали та методика дослідження

Основним компонентом для зв'язувача при формуванні КМ вибрано епоксидний діановий олігомер марки ED-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується комплексом покращених властивостей порівняно з іншими відомими реактопластами [9, 10], а саме: високою міцністю адгезійних з'єднань до металевої основи, можливістю затверджування при низьких температурах, малою усадкою, відсутністю виділення легких речовин при формуванні у виробі, технологічністю при нанесенні на деталі зі складним профілем поверхні, розвиненою сировинною базою.

Для зшивання епоксидних композицій використовували твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78), який дозволяє зшивати матеріали за кімнатних температур. Відомо, що ПЕПА є низькомолекулярною речовиною, яка складається з таких структурних мономерних ланок:  $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$ . Різні стадії зшивання моделювали і досліджували при введенні твердника у композицію за стехіометричного співвідношення компонентів (10 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ED-20).

Як наповнювач було використано частки гранульованого шлаку (ГШ), який характеризується наступним складом, %:  $SiO_2 - 38,67$ ;  $Al_2O_3 - 5,90$ ;  $Fe_2O_3 - 0,08$ ;  $FeO - 0,43$ ;  $MgO - 6,70$ ;  $MnO - 0,69$ ;  $CaO - 44,96$ ;  $S - 1,50$ ;  $Fe - 0,39$ . Використовували ГШ зернистістю  $d = 80$  мкм.

**Таблиця 1 – Термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) КМ із частками гранульованого шлаку за різних температурних діапазонів випробувань**

№	Вміст наповнювача гранульованого шлаку (ГШ), $q$ , мас.ч.	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$				Усадка, $\varepsilon$ , %
		Температурні діапазони випробування, $\Delta T$ , К				
		303...323	303...373	303...423	303...473	
1	–	6,31	6,83	9,92	10,91	0,31
2	10	2,37	2,73	3,78	8,23	0,12
3	20	2,11	2,66	3,76	8,18	0,11
4	40	2,17	2,57	3,62	7,93	0,10
5	60	2,28	2,88	3,88	7,99	0,21
6	80	2,30	2,87	3,86	8,12	0,19

Епоксидний композит, наповнений частками ГШ, формували за такою технологією: попереднє дозування епоксидної діанової смоли ЕД-20, підігрівання смоли до температури  $T = 353 \pm 2 \text{ K}$  і її витримання за даної температури впродовж часу  $\tau = 20 \pm 0,1 \text{ хв}$ ; дозування дисперсного наповнювача та подальше введення його у епоксидний зв'язувач; гідродинамічне суміщення олігомеру ЕД-20 і дисперсного наповнювача впродовж часу  $\tau = 1 \pm 0,1 \text{ хв}$ ; ультразвукова обробка (УЗО) композиції впродовж часу  $\tau_3 = 1,5 \pm 0,1 \text{ хв}$ ; охолодження композиції до кімнатної температури впродовж часу  $\tau = 60 \pm 5 \text{ хв}$ ; введення твердника ПЕПА і перемішування композиції впродовж часу  $\tau = 5 \pm 0,1 \text{ хв}$ . Надалі затверджували КМ за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримання впродовж часу  $\tau = 12,0 \pm 0,1 \text{ год}$  при температурі  $T = 293 \pm 2 \text{ K}$ , нагрівання зі швидкістю  $v = 3 \text{ K/хв}$  до температури  $T = 393 \pm 2 \text{ K}$ , витримання КМ впродовж часу  $\tau = 2,0 \pm 0,05 \text{ год}$ , повільне охолодження до температури  $T = 293 \pm 2 \text{ K}$ . З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували впродовж часу  $\tau = 24 \text{ год}$  на повітрі при температурі  $T = 293 \pm 2 \text{ K}$  з наступним проведенням експериментальних випробувань.

У роботі досліджували наступні властивості розроблених ПКМ: термічний коефіцієнт лінійного розширення, температура склування, усадка.

Термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) зразків розраховували за кривою залежності відносної деформації від температури, апроксимуючи цю залежність експоненціальною функцією. Відносну деформацію визначали за зміною довжини зразка при підвищенні температури у стаціонарних умовах (ГОСТ 15173-70). Розміри зразків для дослідження:  $65 \times 12 \times 12 \text{ мм}$ , непаралельність шліфованих торців складала не більше  $0,02 \text{ мм}$ . Перед дослідженням вимірювали довжину зразків з точністю  $\pm 0,01 \text{ мм}$ . Швидкість підвищення температури становила  $v = 2 \text{ K/хв}$ .

Усадку визначали за формулою:

$$\varepsilon = \frac{l_1 - l_2}{l_1} \cdot 100 \%,$$

де  $l_1$  – довжина зразка на початку дослідження;

$l_2$  – довжина зразка, яка змінюється при впливі температури.

Відхилення значень у ході досліджень показників теплофізичних властивостей становило  $1...3 \%$  від номінального.

#### Результати досліджень та їх обговорення.

При експлуатації розроблених ПКМ вагомим є дослідження структурних процесів, що відбуваються за умови зростання температури. Це дозволяє визначити температурні діапазони, при яких можливо використовувати нові матеріали.

Для забезпечення вищенаведеного досліджували поведінку розроблених композитів під впливом теплового поля, аналізуючи зміну термічного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР) матеріалів у діапазоні температур  $\Delta T = 303...473 \text{ K}$ . Показано (табл. 1), що із зростанням температури ТКЛР епоксикомпозитних матеріалів збільшується. Експериментально встановлено, що найменшим показником ТКЛР ( $\alpha = (2,11...2,17) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) у області лінійного розширення  $\Delta T = 303...323 \text{ K}$  характеризується КМ із вмістом часток ГШ –  $q = 20...40 \text{ мас.ч}$ . При цьому у даному діапазоні найбільшим значенням ТКЛР ( $\alpha = (2,37) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) характеризується КМ за мінімального вмісту часток ГШ ( $q = 10 \text{ мас.ч}$ ). Тобто незначна кількість ГШ суттєво не впливає на структуру полімеру, а часткове її ущільнення зумовлює підвищення в'язкості системи, що приводить до зменшення ТКЛР лише відносно епоксидної матриці (табл. 1).

У температурному діапазоні  $\Delta T = 303...373 \text{ K}$  найменшим значенням ТКЛР ( $\alpha = (2,66...2,57) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) також характеризується КМ за вмісту часток ГШ у кількості  $q = 20...40 \text{ мас.ч}$ . У діапазонах температур  $\Delta T = 303...423 \text{ K}$  і  $\Delta T = 303...473 \text{ K}$  спостерігали аналогічну тенденцію. Тобто найменшим значенням ТКЛР ( $\alpha = (3,76...3,62) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) у температурній області  $\Delta T = 303...423 \text{ K}$  характеризуються КМ, наповнені частками ГШ за вмісту  $q = 20...40 \text{ мас.ч}$ .

Водночас у температурній області  $\Delta T = 303...473 \text{ K}$  найменшим значенням ТКЛР ( $\alpha = (7,93) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) характеризуються композити із вмістом часток ГШ –  $q = 40 \text{ мас.ч}$ . Отже, за оптимального вмісту часток ГШ змінюється структура полімеру, що пов'язано із фізико-хімічним ущільненням просторової сітки, та, як

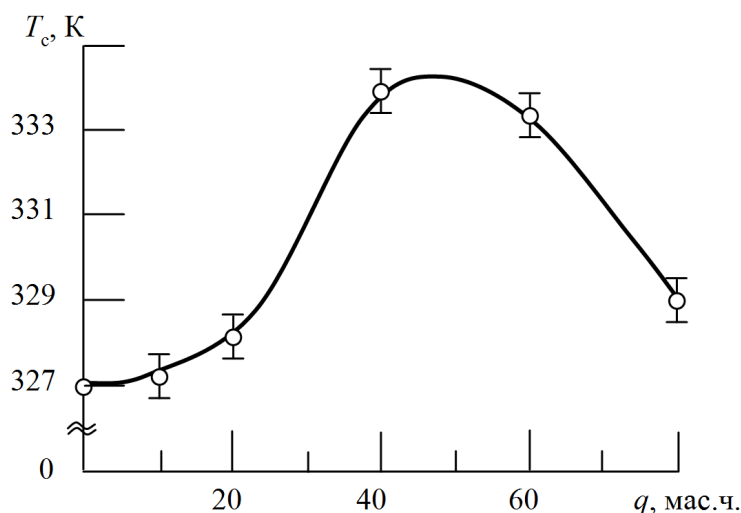


Рисунок 1 – Залежність температури склування ( $T_c$ ) від вмісту гранульованого шлаку

наслідок, зменшення деформації і рухливості ланцюгів та сегментів макромолекул епоксидної матриці в умовах впливу температурного поля.

Додатковим підтвердженням наведених припущень є отриманні значення температури склування (рис. 1). Виявлено ефекти зміни  $T_c$  для зшитих полімерів зі збільшенням густини просторової сітки полімеру.

При введенні часток гранульованого шлаку за вмісту  $q = 10 \dots 20$  мас.ч. структурних змін не виявлено, позаяк значення температури склування знаходиться в межах епоксидної матриці ( $T_c = 327 \dots 328$  К). При цьому максимальним значенням температури склування –  $T_c = 344$  К характеризується КМ із вмістом часток ГШ в межах  $q = 40 \dots 60$  мас.ч. (рис. 1). Зміщення температури склування в область високих температур є наслідком фізико-хімічних процесів, що приводить до зростання густини просторової сітки. Це водночас зумовлює зменшення рухливості макроланцюгів та сегментів епоксидного зв'язувача. Отже, поперечне і повздовжнє зшивання макроланцюгів призводить до зниження рухливості, а отже, і зменшення об'ємного розширення.

На особливу увагу заслуговують отримані результати дослідження усадки композитів. Доведено (табл. 1), що усадка КМ із частками ГШ за визначеного температурного діапазону дослідження не перевищувала 1 %, що дозволяє наносити розроблені матеріали на горизонтальні і вертикальні поверхні складного профілю.

### Висновки

На основі наведених результатів дослідження можна констатувати, що використання наповнювачів, які є відходами від промисловості при формуванні композитів, є досить ефективним. При цьому забезпечується утилізація, зменшення вартості за рахунок збільшення об'єму композиції та поліпшення теплофізичних властивостей композитних матеріалів і покриттів на їх основі за рахунок введення критичного вмісту дисперсної добавки.

В роботі досліджено поведінку розроблених композитів під впливом теплового поля. Експериментально встановлено, що за максимального діапазону температур  $\Delta T = 303 \dots 473$  К доцільно використовувати композити із вмістом часток гранульованого шлаку  $q = 40$  мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20 і 10 мас.ч. твердника ПЕПА. Такі матеріали характеризуються найменшим значенням термічного коефіцієнту лінійного розширення, який становить  $\alpha = (7,93) \times 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ , при цьому температура склування збільшується від  $T_c = 327$  К (для епоксидної матриці) до  $T_c = 334$  К. Усадка розроблених композитних матеріалів не перевищує 1 % (при дослідженні у діапазоні температур  $\Delta T = 303 \dots 473$  К).

### Література

- 1 Букетова Н.М. Особливості впливу дисперсного конвертерного шламу на адгезійні і фізико-механічні властивості епоксидних композитів / Н.М. Букетова // Науковий вісник ХДМА. – 2015. – № 2 (13). – С. 153-162.
- 2 Sapronov O., Maruschak P., Buketova N., Leschenko O., Panin S. Investigation of Pm-75 Carbon Black Addition on the Properties of Protective Polymer Coatings // Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures. AIP Conf. Proc. 1783. – 2016.
- 3 Сафулин Р.С. Неорганические композиционные материалы. – М.: Химия, 1983. – 304 с.
- 4 Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
- 5 Белый В.А. Полимерные покрытия / Белый В.А., Довгяло В.А., Юркевич О.Р. – Минск: Наука и техника, 1976. – 412 с.
- 6 Липатов Ю.С. Физико-химические процессы на границе раздела в полимерных композициях / Ю.С. Липатов // Физическая химия полимерных композиций. – 1974. – С.3-17.
- 7 Бартенев Г.М. Физика и механика полимеров / [Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В.] – М.: Высшая школа, 1983. – 256 с.

8 Сперлинг Л. Взаимопроникающие сетки и другие аналогичные материалы. – М.: Мир, 1984. – 328 с.

9 Saprnov O. O. Features of structural processes in epoxy composites filled with silver carbonate on increase in temperature / Saprnov O. O., Buketov A. V., Zinchenko D. O., Yatsyuk V. M. // Composites: Mechanics, Computations, Applications. An International Journal. – 2017. – V.8(1). – P. 47-65.

10 Buketov A.V. Investigation of the Physico-Mechanical and Thermophysical Properties of Epoxy Composites with a Two-Component Bidisperse Filler / Buketov A.V., Saprnov O.O., Brailo M.V. // Strength of Materials. – 2014. – V. 46 (5). – P. 717-723.

*Стаття надійшла до редакційної колегії*

*21.02.18*

*Рекомендована до друку*

*професором Грудзом В.Я.*

*(ІФНТУНГ, м. Івано-Франківськ)*

*д-ром техн. наук Букетовим А.В.*

*(Херсонська державна морська академія,  
м. Херсон)*