

DOI: 10.12737/24427

*Кочергин Ю.С., д-р техн. наук, проф.,  
Попова О.С., ст. препод.  
Донецкий национальный университет экономики и торговли  
имени Михаила Туган-Барановского  
Григоренко Т.И., канд. техн. наук*

## СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, НАПОЛНЕННЫХ КАРБОНАТОМ КАЛЬЦИЯ

OMango@yandex.ru

*Исследовано влияние молотого карбоната кальция на комплекс адгезионных и физико-механических свойств композиционных материалов на основе эпоксидных полимеров в зависимости от марки наполнителя, наличия модификатора, химической природы отвердителя и режима отверждения. Показано, что наполнение композиции способствует повышению модуля упругости, когезионной и адгезионной прочности при незначительном снижении температуры стеклования и деформационной способности.*

**Ключевые слова:** эпоксидные композиционные материалы, молотый карбонат кальция, наполнители, физико-механические свойства, адгезионная прочность.

**Введение.** В последнее время производство и потребление молотого карбоната кальция (МКК) растут очень быстрыми темпами. Среди областей применения МКК лидируют целлюлозно-бумажная промышленность (41 % суммарного спроса), производство пластмасс (38 %) и красок (7 %). Опережающий рост потребления МКК обусловлен практически неисчерпаемыми запасами этого природного сырья, малой стоимостью, нетоксичностью, белым цветом и низким показателем преломления [1–3]. Вместе с тем в литературе отсутствуют сведения о применении МКК в эпоксидных композициях. В связи с этим нами предпринята попытка восполнить этот пробел. Целью настоящей работы явилось исследование влияния МКК на ком-

плекс адгезионных и физико-механических свойств композиционных материалов на основе эпоксидных полимеров (ЭП).

**Методология.** В качестве эпоксидного олигомера использовали промышленную диановую смолу ЭД-20 и продукт ее сополимеризации с жидким карбоксилатным каучуком СКН-30КТР (молекулярная масса 3200, концентрация акрилонитрила 27,3 %, содержание карбоксильных групп 2,97 %). В качестве молотого карбоната кальция использовали следующие продукты: омиакarb-5КА, нормкаль-2, нормкаль-5, прокаль, сай-карб и сомкаль, основные свойства которых приведены в таблице 1. Для сравнения в составе композиций использовали также финтальк и микробарит.

Таблица 1

**Свойства порошков карбоната кальция**

Марка карбоната кальция	Содержание CaCO <sub>3</sub> , %, не менее	Значение pH	Средний размер частиц, мкм	Твердость по Мозу	Белизна, усл. ед.
Омиакarb-5	98,0	9,5	6,00	3	93,0
Нормкаль-2	99,2	7,5	2,21	3	98,5
Нормкаль-5	99,2	7,5	4,24	3	98,5
Прокаль	98,0	10,5	8,50	3	95,0
Сай-карб	98,0	7,5	6,00	3	98,5
Сомкаль-5	99,0	7,5	4,50	3	98,5

Отверждение композиций проводили диэтилентриамином ДЭТА, полиоксипропилен-триамином Т-403, полиоксипропилендиамином Д-230, тетраэтиленпентамином ТЭПА, моноцианэтилированным диэтилентриамином УП-0633М и аминофенолом УП-583Д по двум режимам: I –25 °С/240 ч (холодное отверждение) и II –25 °С /24 ч + 120 °С /3 ч (отверждение с термообработкой).

Предельные механические свойства при одноосном растяжении (разрушающее напряжение

$\sigma_p$  и деформацию при разрыве  $\epsilon_p$ ) изучали на динамометре типа Поляни при скорости растяжения  $3,8 \cdot 10^{-5}$  м / с.

Модуль упругости (E) рассчитывали по наклону начального участка кривой растяжения  $\sigma - \epsilon$ . Мерой работы разрушения ( $A_p$ ) служила площадь под кривой  $\sigma - \epsilon$ . Температуру стеклования ( $T_c$ ) определяли на установке, обеспечивающей поддержание постоянного растягивающего напряжения 1 МПа. Объекты исследования представляли собой пленки толщиной  $\sim 100$

мкм. Прочность клеевых соединений при сдвиге ( $\tau_v$ ), отрыве ( $\sigma_{отр}$ ) и сжатии ( $\sigma_{сж}$ ) определяли согласно ГОСТ.

Тепловой эффект реакции отверждения (Q) и характерные температуры начала отверждения ( $T_n$ ) и максимальной скорости отверждения ( $T_m$ ) определяли на блоке ДСК термоаналитического комплекса Du Pont 9900. Образец массой ~ 10 мг помещался в алюминиевый поддон в открытом виде и подвергался нагреванию до 230 °С со скоростью 10 °С/мин.

Водостойкость (W) определяли по изменению массы пленок в зависимости от времени пребывания в воде.

Показатель истирания (I) определяли по ГОСТ 11012-69. Сущность метода состоит в измерении уменьшения объема образца в кубиче-

ских миллиметрах в результате износа на 1 м пути истирания шлифовальной шкуркой. Испытания проводили на машине AGPI (Германия). Нагрузка на образец составляла 1 кг, длина пути истирания образца – 10 м (25 оборотов цилиндра машины).

**Основная часть.** В таблице 2 приведены обобщенные результаты исследования влияния омиакарба на теплофизические свойства. Видно, что при введении наполнителя несколько снижается тепловой эффект реакции, что может быть связано с уменьшением объемной доли полимера при наполнении. Температуры  $T_n$  и  $T_m$ , наоборот, несколько возрастают, что может быть обусловлено препятствиями, создаваемыми частицами наполнителя для контакта реакционноспособных групп смолы и отвердителя.

Таблица 2

**Зависимость теплофизических свойств от количества наполнителя «Омиакарб-5»<sup>1)</sup>**

Содержание омиакарба <sup>2)</sup>	Q, Дж/г	$T_n$ , °С	$T_m$ , °С	$T_c$ <sup>3)</sup> , °С	$T_c$ <sup>4)</sup> , °С
0	297	78	124,0	84	80
10	293,3	83,9	127,1	82,7	80
50	220,3	83,8	126,3	77,2	79
100	155,6	83,8	127,2	75,4	77

Примечания:

<sup>1)</sup> эпоксидные полимеры на основе смолы ЭД-20, отвержденной Т-403;

<sup>2)</sup> масс. ч. на 100 масс. ч. смолы ЭД-20;

<sup>3)</sup> по данным ДСК;

<sup>4)</sup> по данным термомеханического анализа

Наполнение приводит к небольшому уменьшению температуры стеклования, более заметному при измерении методом ДСК. Объяснение эффекта уменьшения температуры стеклования при введении наполнителя может быть сделано на основании работы [4], согласно которой для композиционных материалов на основе ЭП может наблюдаться эффект пластификации, обусловленный избирательной адсорбцией компонентов неотвержденной системы наполнителем. В результате вблизи наполнителя возможно образование в структуре композита участков с недостатком (если адсорбируется преимущественно отвердитель) или избытком (если адсорбируется смола) отвердителя. Эти участки будут обладать меньшей величиной  $T_c$  и тем самым оказывать пластифицирующее действие на всю полимерную матрицу.

Отметим также, что наблюдаемое различие в величинах  $T_c$ , определенных методами ДСК и термомеханического анализа, может быть связано с различными условиями отверждения образцов. В эксперименте с ДСК образец нагревается и отверждается в режиме линейного подъема температуры до 150 °С, а при термомеханическом анализе используются образцы, отвержденные по режиму II (т.е. прогретые при 120 °С).

Как следует из данных таблицы 3, введение МКК как в исходную, так и модифицированную каучуком смолу приводит к увеличению когезионной прочности  $\sigma_p$  и модуля упругости. Деформационная способность и работа разрушения при этом понижаются: в наибольшей степени это проявляется для эпоксидно-каучуковой композиции. Адгезионная прочность при сдвиге ( $\tau_v$ ) возрастает для немодифицированной смолы и незначительно снижается для смолы, модифицированной СКН-30КТР. Несущественно влияние наполнителя и на водопоглощение ЭП.

В сравнении с другими дисперсными наполнителями (табл. 3) МКК обеспечивает большие значения  $\sigma_p$ ,  $\epsilon_p$  и E. Благодаря довольно значительному увеличению  $\sigma_p$  при введении 50 масс. ч. омиакарба, даже несмотря на снижение  $\epsilon_p$ , параметр  $A_p$ , характеризующий работу разрушения материала, хотя и уменьшается, но значительно слабее, чем при применении других наполнителей. По этому показателю ЭП, содержащие омиакарб-5, превосходят в 1,5 и 3,5 раза эпоксиды, наполненные соответственно микробаритом и финнтальком.

Рассмотрим, как влияет тип отверждающего агента на деформационно-прочностные свойства и истирание эпоксидно-каучуковых систем, наполненных омиакарбом. Видно (табл. 4), что

среди исследованных отвердителей лучший комплекс деформационно-прочностных свойств обеспечивают полиоксипропилентриамин Т-403 и дицианэтилированный диэтилентриамин УП-0633М. По величине модуля упругости преимущество имеют образцы, отвержденные ТЭПА и

полиоксипропиленаминами Т-403 и Д-230. Образцы, отвержденные ТЭПА, отличаются большей сопротивляемостью износу. Среди изученных отверждающих агентов наименьший комплекс показателей свойств имеют ЭП, отвержденные УП-583Д.

Таблица 3

Влияние наполнителей на свойства эпоксидных полимеров<sup>1)</sup>

Состав ЭП	Содержание наполнителя <sup>2)</sup>	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	E, ГПа	$\tau_b$ , МПа	$A_p$ , кДж/м <sup>2</sup>	W, %
ЭД-20 + ДЭТА	0	36,6	3,8	1,2	10,3	1,11	0,38/1,25 <sup>3)</sup>
	омиакарб-50	44,3	2,5	1,7	15,5	0,89	0,46/1,36
	микробарит – 50	32,8	2,3	1,4	14,9	0,60	-
	финтальк- 50	19,8	1,5	0,7	12,4	0,24	-
ЭД-20 + Т-403	0	42,9	7,6	1,0	20,2	2,61	0,17/0,35
	омиакарб-100	43,8	3,1	1,2	23,4	1,09	0,19/0,34
(ЭД-20-80 СКН-30-20) + Т-403	0	34,3	8,7	0,6	28,1	2,54	0,40/1,2
	омиакарб-100	58,5	3,1	1,8	26,8	1,54	0,16/1,1

Примечания:

<sup>1)</sup> образцы отверждены по режиму I;

<sup>2)</sup> масс. ч. на 100 масс. ч. смоляной части;

<sup>3)</sup> до черты – после экспозиции в воде в течение 24 ч, после черты – 72 ч.

Таблица 4

Влияние химической природы отвердителя на свойства эпоксидных полимеров<sup>1)</sup>

Отвердитель	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	E, ГПа	$I$ , мм <sup>3</sup> /м	$I^* \cdot 10^6$ , кг/м
Т-403	76,1 / 89,3 <sup>3)</sup>	5,1 / 3,8	1,5 / 2,0	13,5 / 11,9	18,1 / 16,0
Д-230	57,9 / 72,2	3,3 / 2,3	1,3 / 1,8	14,1 / 13,3	19,0 / 17,9
ТЭПА	40,5 / 73,6	2,8 / 2,3	1,1 / 2,0	13,0 / 10,6	18,3 / 14,8
УП-0633М	69,1 / 80,2	4,6 / 4,3	1,2 / 1,6	15,8 / 14,5	22,0 / 20,1
УП-583Д	39,5 / 48,7	3,8 / 1,6	1,0 / 1,2	17,1 / 11,8	23,5 / 16,2

Примечания:

<sup>1)</sup> состав смоляной части: 80 масс. ч. ЭД-20 + 20 масс. ч. СКН-30КТР + 62,5 масс. ч. омиакарба;

<sup>2)</sup>  $I^* = I \cdot \rho$ , где  $\rho$  – плотность полимера;

<sup>3)</sup> до черты – образцы отверждены по режиму I, после черты – по режиму II.

Таблица 5

Зависимость свойств эпоксидных полимеров от марки молотого карбоната кальция<sup>1)</sup>

Марка наполнителя <sup>2)</sup>	$T_c$ , °С	$\sigma_{отр}$ , МПа	$\sigma_{сж}$ , МПа	$a$ , кДж/м <sup>2</sup>	$I$ , мм <sup>3</sup> /м	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	E, ГПа	$A_p$ , кДж/м <sup>2</sup>
Без наполнителя	35 <sup>3)</sup>	34,3	84,1	10,2	17,5	1,145	42,9	7,6	1,00	2,61
	80	42,2	88,2	12,8	11,8	1,155	54,2	6,1	1,20	2,82
Омиакарб-5	33	38,1	89,4	4,7	13,5	1,340	43,8	3,1	1,20	1,09
	77	44,1	104,7	5,3	11,9	1,343	45,8	2,7	1,30	1,00
Нормкаль-2	35	39,3	88,3	3,6	16,2	1,570	30,7	3,8	1,30	0,93
	78	40,4	105,7	4,7	12,4	1,565	35,7	2,8	1,30	0,81
Нормкаль-5	35	35,8	86,1	3,6	18,1	1,540	29,7	3,7	1,30	0,86
	77	40,1	92,4	4,1	13,0	1,545	40,5	2,7	1,30	0,87
Сомкаль-5	31	36,4	93,2	3,8	12,3	1,555	29,5	2,8	1,07	0,66
	73	38,9	111,3	5,1	10,3	1,555	37,8	2,4	1,18	0,72
Сай-карб	32	39,4	87,3	2,6	13,7	1,354	29,1	3,1	0,96	0,71
	74	44,8	112,9	3,6	10,1	1,555	36,4	2,6	1,05	0,74
Прокаль	32	35,7	95,0	6,0	16,6	1,540	32,6	3,2	1,30	0,86
	73	45,1	129,0	7,9	11,4	1,545	36,5	2,5	1,30	0,87

Примечания:

<sup>1)</sup> эпоксидные полимеры на основе смолы ЭД-20, отвержденной Т-403;

<sup>2)</sup> содержание наполнителя – 100 масс. ч.;

<sup>3)</sup> числитель – образцы отверждены по режиму I, знаменатель – по режиму II.

Сравнительное влияние различных марок карбоната кальция представлено в таблице 5. Видно, что существенного различия в значениях параметров температуры стеклования  $T_g$ , прочности при сжатии  $\sigma_{сж}$  и адгезионной прочности при отрыве  $\sigma_{отр}$  при изменении марки МКК не наблюдается.

**Выводы.** Обобщая результаты исследования можно заключить, что молотый карбонат кальция является достаточно эффективным наполнителем для эпоксидных полимеров. Он позволяет существенно снизить стоимость материалов без заметного ухудшения их физико-механических и адгезионных характеристик. Полученные результаты были использованы нами при доработке рецептуры праймера, применяемого при получении защитного трехслойного полимерного покрытия в трубах большого диаметра, а также составов, используемых в качестве монолитных покрытий полов и клеев [5–8].

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие. Пер. с англ./ Под ред. П.Г. Бабаевского. М.: Химия, 1981. 736 с.
2. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973. 416 с.
3. Азиатско-тихоокеанский рынок молотого карбоната кальция // Химия Украины. № 9 (111). 2004. С. 43–45.
4. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: ПИК «Дом печати». 2004. 446 с.
5. Кочергин Ю.С., Григоренко Т.И., Шологон В.В. Эпоксидные клеи: свойства и опыт применения // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. 2006. Вип. 5 (61). С. 161–169.
6. Кочергин Ю.С., Кулик Т.А., Григоренко Т.И. Клеевые композиции на основе модифицированных эпоксидных смол // Пластмассы. 2005, № 10. С. 9–16.
7. Кочергин Ю.С., Григоренко Т.И., Кулик Т.А. Клеи на основе модифицированных каучуками эпоксидных смол // Клеи, герметики, технологии. 2005. № 12. С. 5–9.
8. Кочергин Ю.С., Кулик Т.А., Григоренко Т.И. Эпоксидные клеи специального назначения // Клеи, герметики, технологии. 2006. № 3. С. 3–7.

---

**Kochergin Yu.S., Popova O.S., Grigorenko T.I.**

#### **PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITE MATERIALS FILLED WITH CALCIUM CARBONATE**

*It is researched the influence of ground calcium carbonate for adhesive and physico-mechanical properties of composite materials based on epoxy polymers depending on the brand of filler, the presence of modifier, the chemical nature of the hardener and cure mode. It is shown that the content of the compositions enhances the elastic modulus, cohesive and adhesive strength with a slight decrease in glass transition temperature and deformation ability.*

**Key words:** epoxy composites, calcium carbonate fillers, mechanical properties, adhesion strength.

---

**Кочергин Юрий Сергеевич**, доктор технических наук, профессор.

Адрес: 86114, г. Макеевка, Донецкой обл., д.80, кв.189

E-mail: ivano.tanya2011@yandex.ua

**Попова Оксана Сергеевна**, старший преподаватель кафедры товароведения и экспертизы непродовольственных товаров

Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского»

Адрес: 83117, Донецк, ул. В. Терешковой, д.32, кв. 62.

E-mail: OMango@yandex.ru

**Григоренко Татьяна Ильинична**, кандидат технических наук.

Адрес: 83059, г. Донецк, пр. Ильича, 97

E-mail: grigorencot2013@mail.ru