

УДК 621.763

П.П.Савчук<sup>1</sup>, А.Г. Косторнов<sup>2</sup><sup>1</sup>Луцький національний технічний університет<sup>2</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

## ОСОБЛИВОСТІ МІЖФАЗНОЇ ВЗАЄМОДІЇ В ПОЛІНАПОВНЕНИХ ЕПОКСИКОМПОЗИТНИХ СИСТЕМАХ

*В роботі приведені результати досліджень впливу природи та ступеня наповнення інгредієнтів системи на структуру та властивості епоксидних композиційних матеріалів. Показано ефективність наповнення епоксидних композитів комплексом різнофункціональних наповнювачів для досягнення оптимуму функціональних властивостей*

Ключові слова: *структура, властивості, міжфазна взаємодія, полідисперсна система, ступінь наповнення, епоксидний композит*

Постановка проблеми. Використання епоксидних композиційних матеріалів (ЕКМ) є важливим фактором підвищення ефективності і подальшого розвитку провідних галузей техніки. При цьому, залежно від ступеня наповнення, раціональним є їх використання як покриттів [1, 2], так і монолітних матеріалів [3, 4]. У відповідності із експлуатаційними вимогами гамма використаних інгредієнтів наповнення для зміцнення епоксиполімерної матриці є різноманітною. Також необхідно враховувати не лише природу, але й степінь дисперсності, характер розвиненості поверхні частинок тощо.

Із збільшенням ступеня наповнення композиції зростає контактна взаємодія між складовими, а отже це є додатковим механізмом забезпечення керованості впливу як на окремі структурні елементи, так і систему в цілому. Особливий науковий інтерес представляє система, що містить різнофункціональні як дисперсні, так і волокнисті наповнювачі.

Метою досліджень є узагальнена оцінка властивостей ЕКМ у випадку їх полінаповнення.

Матеріали і методи досліджень. Як вихідний матеріал матриці використано епоксидно-діанову смолу марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), що твердне при нормальній або підвищених температурах без зовнішнього тиску, забезпечує високу щільність матеріалів. Для отвердіння епоксидних композицій застосовували поліетиленполіамін – ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78).

Як модифікатори застосували кремнійорганічні лаки (наприклад, марки КО-921) та інші розчини [5].

Для наповнення композицій використовували вуглецеве волокно (ВВ), базальтові тонке (БТВ) та супертонке (БСТВ) волокна, базальтову луску (БЛ), порошки технічного (ТГ), силіційованого (СГ) і лускатого (ЛГ) графітів, фторопласту (ВДФ), карбїду титану (ТіС), оксиду міді (CuO) та ШХ15 дисперсністю від 0,05-0,1 до 90-125 мкм.

При введенні твердофазних компонентів зразки матеріалів були поділені на групи залежно від ступеня поліфункціонального наповнення: мало-, середньо- та високонаповнені. В еквіваленті масових часток (відносно 100 мас. ч. епоксидного зв'язуючого) це складає 0,5-12, 12-100, 100 і більше, а в об'ємному співвідношенні – відповідно 0,05-8% (об.), 8-30% (об.) та понад 30% (об.) наповнювача.

Композиції формували методом гідродинамічного суміщення компонентів з наступною обробкою енергетичними полями. При цьому використано установки для обробки епоксикомпозитів на стадії формування ультразвуком, ультрафіолетовим опроміненням та магнітним полем.

Степінь отвердіння матеріалів визначали за вмістом гель-золь-фракцій шляхом виявлення не зв'язаних в полімерну сітку фрагментів на екстракторі Соксклета.

Для дослідження молекулярної взаємодії при структуроутворенні полімеркомпозитів, а також  
© П.П.Савчук, А.Г. Косторнов

для виявлення впливу наповнювачів на хімічні і структурні перетворення у полімері на межі поділу фаз використано метод ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри знімали на спектрометрі марки "Spekord 75" в області частот  $400-4000\text{ см}^{-1}$  двопробним методом у відбитому світлі.

В'язко-пружні властивості (модулі пружності, зсуву та коефіцієнт Пуассона) і структуру ЕКМ оцінювали імпульсним ультразвуковим методом за допомогою диференціальної кювети та ультразвукового приладу за методикою Б. С. Колупаєва [5].

Структурні зміни та процеси термоокислювальної деструкції епоксикремнійорганічних композитів вивчали також методом диференційно-термічного аналізу на дериватографі системи Ф. Паулік, І. Паулік, Л. Ердей. Нагрів здійснювали на повітрі в динамічному режимі зі швидкістю  $10\text{ град/хв}$  в інтервалі температур  $293-773\text{ К}$ .

Діелектричну проникність і тангенс кута діелектричних втрат при термостатуванні ЕКМ визначали за допомогою моста змінного струму Е7-14 для частот 0,1, 1 і 10 кГц згідно з ГОСТ 6433.4-71.

Дослідження отриманих макро- та мікроструктур епоксидних композитів проводили на оптичному мікроскопі МБС-9 при збільшенні ( $\times 30-100$ ) та металографічному мікроскопі МИМ-10 ( $\times 100-600$ ). Характер розвиненості поверхонь часток, розподіл структурних складових в об'ємі матеріалу, наявність дефектів у системі аналізували на модульному комплексі Dimic 1000, що становить оптичну 3D-систему контролю [5].

Дослідження структур ЕКМ проводили методом пластмасографії шляхом аналізу отриманих зображень після додаткової комплексної плазмохімічної обробки поверхні шліфів у полі високоіонізованого газового розряду на установці ВУП-5М та подальшого промивання зразків в ультразвуковій ванні у середовищі етилового спирту.

Фрактограми зламу досліджували на скануючому електронному мікроскопі SUPERPROBE 733 (фірми JEOL, Японія) при прискорюючій напрузі 25 кВ.

Визначення фізико-механічних та теплофізичних характеристик проводили за стандартними методиками.

Обговорення результатів. При оптимальному вмісті наповнювачів просторова сітка, утворена фізичними і хімічними зв'язками, є найбільш зшитою, що забезпечує досягнення стабільності системи та максимумів характеристик [6-8].

Досліджено характер взаємодії на межі поділу фаз в полінаповнених ЕКМ-системах. Розташовані в агломератах більш масивних часток  $\text{CuO}$  (63 мкм) дрібнодисперсні частки ЛГ або ВДФ (5-20 мкм) забезпечують підвищену седиментаційну стійкість ЕКМ-систем, а в композиції з вуглецевими або базальтовими волокнами зменшують дефектність структури та розбіжність властивостей. Результати фрактографічного аналізу наведені на рис. 1, 2, де представлені найбільш типові варіанти взаємодій. Слід відмітити, що досягнення оптимальної взаємодії між інгредієнтами в мультинаповнених системах є результатом оптимізованих технологічних підходів при формуванні та врахування критеріїв сумісності складових композиційного матеріалу [5].

Введення в полімерну матрицю комплексу різнофункціональних наповнювачів, з одного боку, ускладнює процеси фізико-хімічної взаємодії між складовими системи, а з іншого боку створює передумови для досягнення максимуму експлуатаційних характеристик за рахунок армуючого фактора та внутрішньої структурної самоорганізації.

При цьому збільшення ступеня наповнення позитивно впливає на полінаповнену систему, підвищуючи її стабільність (рис. 3).

Синергетичний зміцнюючий вплив на ЕКМ-систему у випадку мультинаповнення пов'язаний із збільшенням активності структурних складових в результаті їх контактної взаємодії при формуванні, що зростає при прикладанні енергетичних полів. З однієї сторони, це збільшення впорядкованості елементів (наприклад, зменшення розмірів агломератів високодисперсних складових або одновісної орієнтованості волокон), а з іншої – підвищення фізико-хімічної

взаємодії на межі фаз, що пов'язано з новоутворенням та підвищенням активності вільних радикалів полімеру в контакт з звільненими від окисних плівок молекулярними структурами інгредієнтів наповнення.

Методами ІЧ-спектроскопії та ДТА підтверджено, що у випадку наповнення ЕКМ полідисперсними частками із збільшенням ступеня наповнення зростає фізико-хімічна взаємодія в структурній ланці зв'язуюче-мультифазний наповнювач та термодинамічна стабільність системи в цілому із зменшенням на 4-8% межі термодеструкції в напрямку вищих температур та супроводжується зменшенням втрат маси.

Також після тверднення мультифазної композиції при аналізі ІЧ-спектрів зафіксовано появу нової смуги поглинання з максимумом при хвильовому числі  $1118\text{ см}^{-1}$ , що характеризує додаткову взаємодію між активними центрами на поверхні наповнювача і полімером.

При цьому поєднання високодисперсних часток (кабід титану) з порошковими (ШХ15) або волокнистими (БСТВ) інгредієнтами, які мають добре розвинену поверхню дозволяє досягнути оптимальних функціональних характеристик.

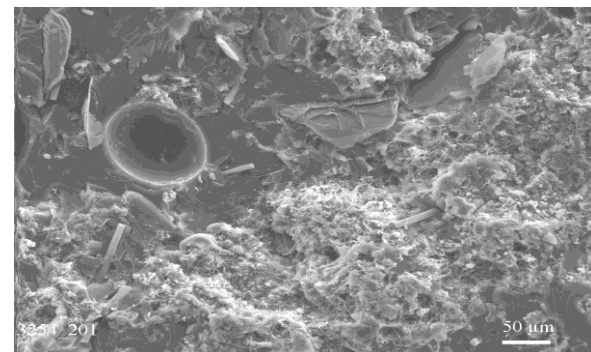
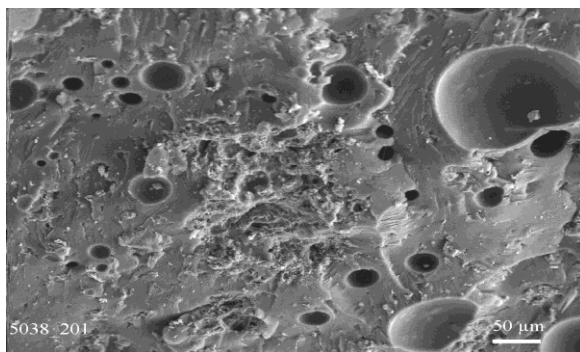
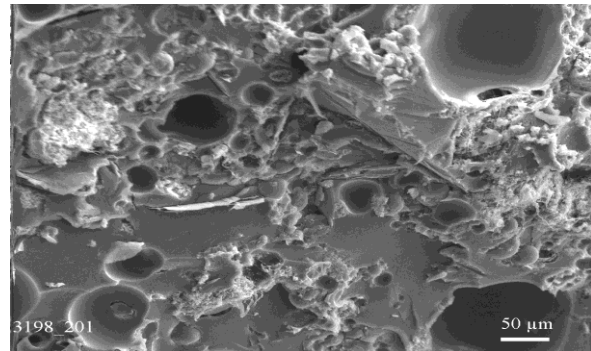
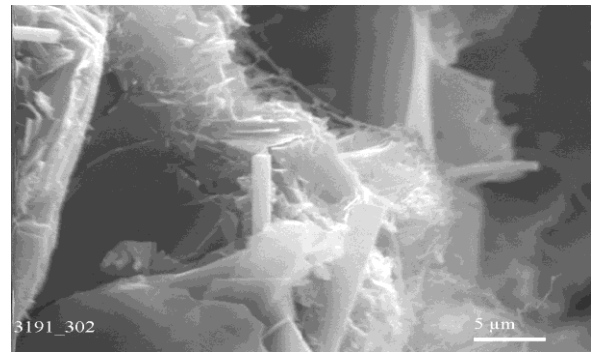
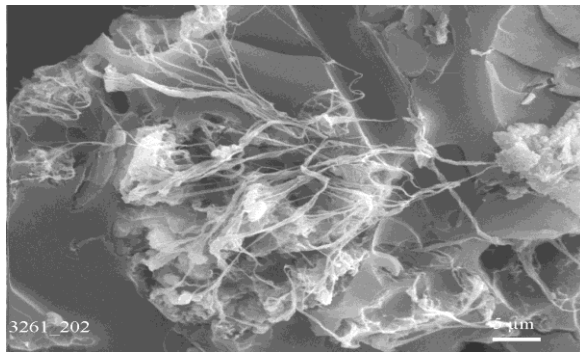


Рис. 1. Приклади оптимальної (а) та "острівкової" (б) полімер-полімерної взаємодії, а також взаємодії полімерної матриці з агломератами високодисперсного ТiС (в) в ЕКМ-системах

Рис. 2. Характер взаємодії на межі поділу фаз в ЕКМ-системах: а – наповнених БСТВ; б – ВДФ + CuO; в – ВВ + ЛГ (при надлишку КО-921)

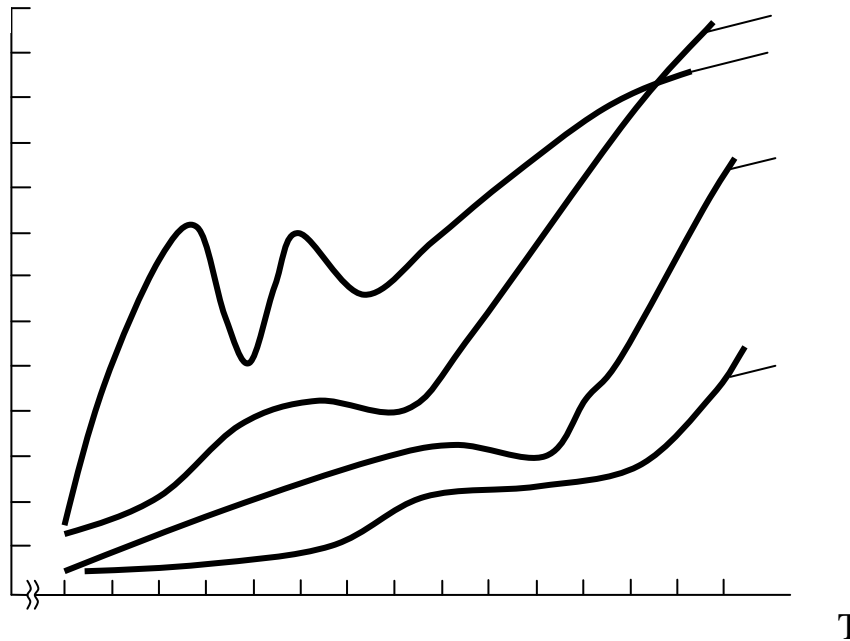


Рис. 3. Залежність тангенса кута діелектричних втрат від температури ненарповненого епоксикремнійорганічного полімеру (1), мало- (2), середньо- (3) та високонаповненого (4) ЕКМ

новки та перспективи розвитку. Таким чином, використовуючи методи структурного аналізу, ІЧ-спектроскопії, ДТА, а також результати фізико-механічних досліджень обґрунтовано проходження різних механізмів міжфазної взаємодії у ЕКМ, наповнених дисперсними частинками. Підтверджено, що на поверхні дисперсного наповнювача молекулярна рухливість зв'язуючого зменшується незалежно від хімічної природи наповнювача. Зміна структури поверхневих шарів і їхніх властивостей відбувається внаслідок хімічної і фізичної взаємодії на межі поділу фаз.

Введення в полімерматричну мультинаповнену систему інгредієнтів, що виконують армуючу функцію (порошки оксиду міді, подрібнені вуглецеве та базальтове волокна, базальтову луску та ін.) дозволило отримати матеріали із стабільними фізико-механічними характеристиками в діапазоні низького, середнього та високого наповнення, а застосування функціональних добавок (високодисперсних карбиду титану, графіту та фторопласту) – досягнути відповідних експлуатаційних характеристик на завершальному етапі їх створення. Це пов'язано насамперед з структурною та фізичною модифікацією полімерної основи та композицій в цілому, в яких наповнювачі здійснюють різний функціональний вплив на систему. В комплексі це забезпечує помітний підсилюючий ефект, а також керованість властивостей.

1. Савчук П. П. Закономерности регулирования структуры и свойств защитных эпоксидных композиционных покрытий / П. П. Савчук, А. Г. Косторнов // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спеціальний випуск № 7. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. – 2008. – С. 453–456.

2. Букетов А.В. Закономірності впливу обробки енергетичними полями зв'язуючого і наповнювачів на властивості епоксикомпозитних матеріалів для захисних покриттів: дис... д-ра техн. наук: 05.02.01 – Тернопіль: ТДГУ, 2007. – 337 с.

3. Савчук П. П. Особливості застосування епоксидних композиційних матеріалів у триботехніці / П. П. Савчук // Проблеми трибології. – 2008. – № 4 (50). – С. 120–125.

4. Косторнов А. Г. Закономерности создания эпоксидных композиционных материалов с управляемыми свойствами / А. Г. Косторнов, П. П. Савчук // Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии

производства и утилизации изделий : материалы V-й международной конференции, 22-26 сентября 2008 г. – К., 2008. – С. 28.

5. Савчук П.П. Наукові і технологічні основи створення та керованого функціонування епоксидних композитів з різним ступенем наповнення: дис... д-ра техн. наук: 05.02.01 – Київ: ІПМ, 2010. – 320 с.

6. Фабуляк Ф. Г. Молекулярная подвижность полимеров в поверхностных слоях / Під. ред. Ф. Г. Фабуляка. – Киев : Наук. думка, 1983. – 144 с.

7. Савчук П. П. Реологічні властивості епоксидних композитів з різним ступенем полідисперсного наповнення / П. П. Савчук, А. Г. Косторнов // Порошкова металургія. – 2009. – №. 3/4. – С. 42–48.

8. Савчук П. П. Структура та функціональні властивості епоксидних композитів, наповнених вискодисперсними частинками / П. П. Савчук, А. Г. Косторнов // Порошкова металургія. – 2009. – № 9/10. – С. 81–87.