

УДК 621.763

П.П.Савчук

Луцький національний технічний університет

## ТЕОРЕТИЧНІ ЗАСАДИ СТВОРЕННЯ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ З КЕРОВАНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

*В статті представлено наукові основи створення епоксидних композиційних матеріалів з керованими функціональними властивостями. Показано моделі побудови оптимальних епоксидних композиційних систем з різним ступенем наповнення*

Ключові слова: *Епоксидні композиційні матеріали (ЕКМ), система.*

**Постановка проблеми.** Епоксидні композиційні матеріали (ЕКМ) довели свою ефективність в авіа-, судно-, автомобілебудуванні, мікроелектроніці, будівництві. Сфера їх використання достатньо різноманітна: від малонаповнених клейових систем та покриттів до високонаповнених прес-композитів [1, 2]. Поряд з цим можливості мультинаповнених ЕКМ-систем далеко не вичерпані. Насамперед за рахунок використання здатності керувати їх властивостями в умовах експлуатації, що нерідко є екстремальними. При цьому виділення й аналіз структурних та функціональних складових ЕКМ допоможе систематизувати теоретико-методологічні підходи, сформулювати уявлення про цю групу матеріалів як цілісну систему.

Метою досліджень є розробка теоретичних основ створення оптимальних епоксидних композиційних систем з різним ступенем наповнення.

**Матеріали і методи досліджень.** Для аналізу вибрані створені полімер-матричні мультинаповнені ЕКМ-системи на основі смоли ЕД-20, отвердника ПЕПА, модифікаторів та комплексу функціональних наповнювачів в особі високодисперсного фторопласту (ВДФ), вуглецевого волокна (ВВ), лускатого графіту (ЛГ) та інших інгредієнтів.

Дослідження макро- та мікроструктури епоксидних композитів проводили на оптичному мікроскопі МБС-9 при збільшенні ( $\times 30-100$ ) та металографічному мікроскопі МІМ-10 ( $\times 100-600$ ) методом пластмасографічного аналізу [3]. Характер розвиненості поверхонь часток, розподіл структурних складових в об'ємі матеріалу, наявність дефектів в системі досліджували на модульному комплексі Dimic 1000, що являє собою цифрову оптичну 3D-систему аналізу зображень [4].

Фізико-механічні характеристики визначали за стандартними методиками, а структурованість ЕКМ – методом гель-золь фракцій.

**Обговорення результатів.** Базуючись на узагальнених результатах проведених експериментальних досліджень, виділено основні принципи створення та оцінки мультинаповнених композиційних матеріалів на епоксиполімерній основі: забезпечення цілісності системи, єдності структурних та функціональних складових ЕКМ, врахування взаємозв'язків між ними; забезпечення термодинамічної, механічної та кінетичної сумісності інгредієнтів полікомпонентної полімернаповненої композиційної системи для досягнення багатofункційності та високих експлуатаційних характеристик шляхом поєднання часток різної природи, фізичного та хімічного станів, а також дисперсності; врахування ефекту самоорганізації, що характеризує здатність системи реагувати на інтенсивний тепловий та механічний вплив шляхом використання внутрішніх резервів; формування резерву (запасу міцності) при створенні матеріалу, що реалізується в умовах тривалої експлуатації; утворення нанофазних (нанорозмірних) чи високодисперсних складових системи для забезпечення стабільності її функціонування і здатності адаптуватися до умов експлуатації; забезпечення оптимального ступеня наповнення варіюванням ступеня дисперсності та природи інгредієнтів.

## 1. Структурні й функціональні складові ЕКМ.

Будь-який матеріал апіорі є технічною системою, що складається із структурних та функціональних складових (елементів, часток). Під структурними складовими слід розрізняти вибрані, тобто реалізовані інгредієнти, що є базовими елементами макроструктури (нульовий рівень розмірності). Для ЕКМ-системи базисно це епоксидно-діанова матриця-основа, зшиваючий агент-каталізатор, пластифікатор, армуючий наповнювач та спеціальні добавки, в тому числі й розчинник, що впливає на реологічний стан системи, який в свою чергу чутливий до ступеня наповнення полімерної композиції та розмірності часток.

Функціональні складові (фактори, елементи взаємодії) регламентують її поведінку, реалізують та забезпечують властивості на мезорівні (метарівні) як ідентифікованого матеріалу.

Ефективність функціонування системи залежить насамперед від 2-х чинників:

- внутрішнього (оптимальна взаємодія між складовими системи, що базується насамперед на термодинамічній, механічній та кінетичній сумісності інгредієнтів і дозволяє її відокремлювати як цілісний механізм);

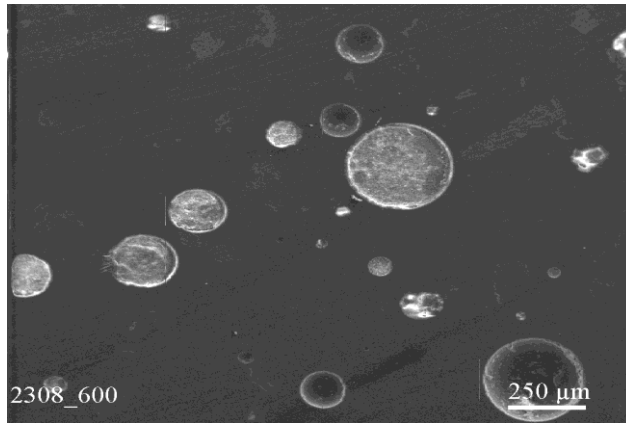
- зовнішнього (контактне середовище).

Присутність цих чинників є доконаним фактом і дозволяє при їх залученні ефективно оцінювати стан та можливості системи. Так, при порівняльному аналізі макроструктур ЕКМ із різним ступенем полідисперсного наповнення (рис. 1) слід відмітити характерні ознаки:

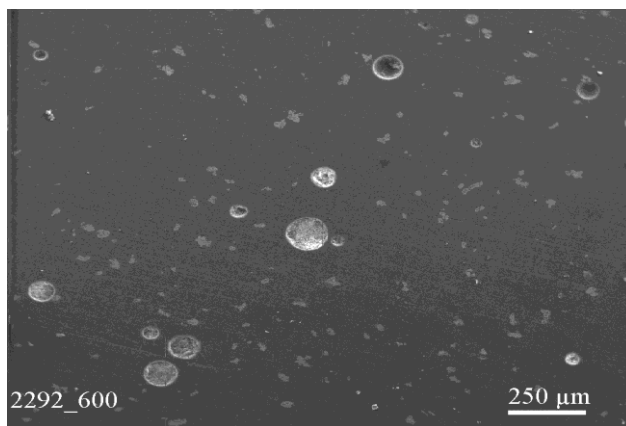
- присутність пор (до 4 % об.), серед яких домінують "закриті", що пов'язано із зовнішнім впливом на композит абразиву при формуванні шліфа та як наслідок – його залишки на поверхні у вигляді окремих зерен;

- зменшення розмірів пор та підвищення однорідності матеріалу в макрооб'ємі із збільшенням ступеня наповнення;

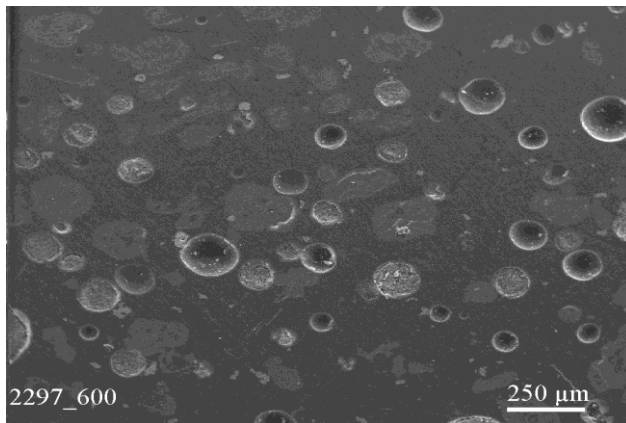
- характерна заокругленість агломератів ЛГ та ВДФ для оптимізованого ЕКМ (рис. 1, в), що пов'язано в більш інтенсивною взаємодією (співударянням частинок) при формуванні такої композиції тощо. Контроль та діагностика ЕКМ-системи, її оцінка при структурних дослідженнях забезпечуються відповідними методами: ІЧ-, ЕПР-, ДТА-аналізу, електронної та оптичної мікроскопії, методу контролю гель-золь фракцій тощо. При цьому важливі для аналізу як якісні (розміри, морфологія, характер контакту), так і кількісні (природа та відсотковий вміст) складові. Властивості ЕКМ необхідно оцінювати в комплексі за значеннями межі їх теплостійкості, міцності, твердості та ударної в'язкості, паралельно аналізуючи фрактограми зламу. Такий підхід дозволяє найбільш об'єктивно прогнозувати довговічність функціонування мультинаповненої епоксиполімерної системи, зокрема, з позицій тріщиностійкості.



а)



б)



в)

Рис. 1. Макроструктура малонаповненого (а, б) та середньо-наповненого (в) ЕКМ при вмісті: а – 4 мас. ч. ВДФ; б – 8 мас. ч.  $\text{CuO}$ ; в – 22 мас. ч. наповнювачів у складі ВДФ + ВВ +  $\text{CuO}$  + ЛГ

## 2. Взаємозв'язки між складовими ЕКМ.

Невід'ємним елементом взаємодії між складовими матеріалу є сформовані (набуті при утворенні чи функціонуванні композиту) взаємозв'язки, що можуть носити фізико-хімічну та механічну (механічне зачеплення частинок між собою) природу. При цьому необхідно розглядати такі різновиди взаємодії (таблиця 1):

- епоксидний олігомер – зшиваючий агент-твердник;
- епоксидний олігомер – модифікатор – твердник;
- епоксидний олігомер – модифікатор – твердник – наповнювач;
- епоксидний олігомер – модифікатор – твердник – мультинаповнювач (з додатковим акцентом на взаємодію між наповнювачами);
- епоксидний олігомер – модифікатор – твердник – мультинаповнювач – розчинник.

Для першого випадку взаємодії найбільш важливим є правильний вибір зшиваючого агента при забезпеченні оптимального стехіометричного співвідношення. Цей варіант поєднання складових в світовій практиці рідкісний, оскільки не забезпечує досягнення високих характеристик матеріалу, а виступає апріорною базою для створення нових композицій на цій основі. Основні індикативні методи оцінки:

- “грибків”, при визначенні адгезійної міцності при розриві та зсуві;
- гель-золь фракцій;
- ІЧ-спектроскопія;
- оптична мікроскопія.

При цьому отримавши відповідне значення  $\sigma_b$  або відсоток гель-фракцій та проаналізувавши характер руйнування клейового з'єднання (рис. 2, а) можна дати повну оцінку даній взаємодії.

Взаємодія “Епоксидний олігомер – модифікатор – твердник” переважно є основою для створення матриць, клейових композицій, а інколи і захисних покриттів [5-8]. Поряд із необхідністю досягнення оптимального стехіометричного співвідношення модифікатор є важливим засобом досягнення оптимальних реологічних параметрів системи.

Взаємодія “Епоксидний олігомер – модифікатор – твердник – наповнювач” потребує окремої уваги до наповнювача та технології поєднання інгредієнтів, що залежить від його природи та кількісного вмісту. Якщо при малому ступені наповнення твердник навіть раціональніше вводити в композицію останнім, то при середньому, а особливо високому ступені наповнення окрім традиційно встановленої почерговості введення складників існує необхідність порційного подання наповнювача в систему

Взаємодія “Епоксидний олігомер – модифікатор – твердник – мультинаповнювач” є найбільш складною в плані встановлення оптимального співвідношення між інгредієнтами ЕКМ, врахування критеріїв їх сумісності, досягнення необхідної однорідності структури та стабільності властивостей. При цьому саме ця взаємодія здатна забезпечити досягнення високих властивостей та кероване функціонування системи.

Основні індикативні методи оцінки:

- “грибків”, при визначенні адгезійної міцності при розриві та зсуві;
- пластмасографія, електронна мікроскопія;
- фізико-механічні (твердість, міцність при стисканні, згинанні тощо);
- триботехнічні (зносостійкість) тощо.

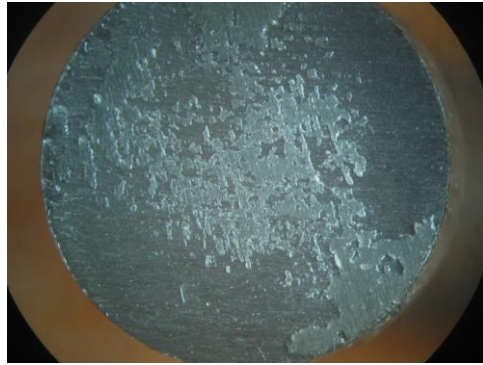
Нами показано [9, 10], що мультинаповнена модифікована ЕКМ-система є на сьогодні високоефективною, оскільки спроможна забезпечити багатофункційність матеріалу, а також, що надзвичайно важливо, – керованість властивостей з притаманними такій системі ефектами самоорганізації. При цьому обов'язковим підходом при її створенні є застосування багатофакторного планування експерименту, методів активізації взаємодії між структурними складовими [11-13]

Взаємодія “Епоксидний олігомер – модифікатор – твердник – мультинаповнювач – розчинник” важлива для формування високонаповнених систем, де розчинник здатний забезпечити досягнення величини та стабільності характеристик, однак потребує тонких технологічних підходів для його нейтралізації на завершальному етапі формування ЕКМ-системи.

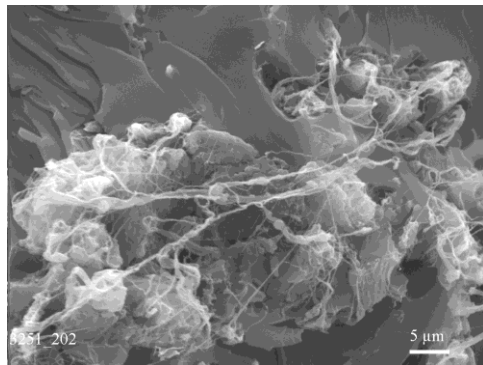
Таблиця 1

## Взаємозв'язки між складовими ЕКМ

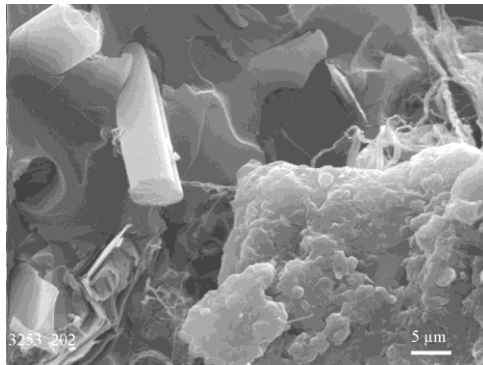
№ п/п	Різновиди взаємодії	Методи оцінки	Параметри оцінки	Показ-ники
1	2	3	4	5
1	Епоксидний олігомер – зшиваючий агент-твердник	“трибків”	адгезійна міцність при розриві (зсуві)	$\sigma_p$ , ( $\sigma_{ст}$ ), МПа
		гель-золь фракцій	вміст гель- або золь-фракцій	%
		ІЧ-спектроскопія	ширина ІЧ-спектру	см <sup>-1</sup>
		оптична мікроскопія	вміст, природа та характер розташування дефектів (пори, мікро- та макротріщини)	% або шт.
2	Епоксидний олігомер – модифікатор – твердник	“трибків”	адгезійна міцність при розриві (зсуві)	$\sigma_p$ , ( $\sigma_{ст}$ ), МПа
		гель-золь фракцій	вміст гель- або золь-фракцій	%
		ІЧ-спектроскопія	ширина ІЧ-спектру	см <sup>-1</sup>
		ДТА	зміна маси матеріалу	$\Delta m$ , мг
		оптична мікроскопія	вміст, природа та характер розташування дефектів (пори, мікро- та макротріщини)	% або шт.
3	Епоксидний олігомер – модифікатор – твердник – наповнювач	“трибків”	адгезійна міцність при розриві (зсуві)	$\sigma_p$ , ( $\sigma_{ст}$ ), МПа
		гель-золь фракцій	вміст гель- або золь-фракцій	%
		ІЧ-спектроскопія	ширина ІЧ-спектру	см <sup>-1</sup>
		ДТА	зміна маси матеріалу	$\Delta m$ , мг
		пластмасографія, фрактографічний аналіз	вміст, природа та характер розташування часток й дефектів структури	% або шт.
4	Епоксидний олігомер – модифікатор – твердник – мульти-наповнювач	“трибків”	адгезійна міцність при розриві (зсуві)	$\sigma_p$ , ( $\sigma_{ст}$ ), МПа;
		пластмасографія, електронна мікроскопія	вміст, природа та характер розташування часток й дефектів структури	% або шт.
		фізико-механічні	твердість	МПа
			міцність при стисканні (згинанні)	$\sigma_{ст}$ , ( $\sigma_{зг}$ ), МПа
триботехнічні (зносостійкість)	інтенсивність зношування (вагова, лінійна)	I <sub>g</sub> , I <sub>h</sub>		
5	Епоксидний олігомер – модифікатор – твердник – мульти-наповнювач – розчинник	“трибків”	адгезійна міцність при розриві (зсуві)	$\sigma_p$ , ( $\sigma_{ст}$ ), МПа
		ІЧ-спектроскопія	ширина ІЧ-спектру	см <sup>-1</sup>
		пластмасографія, електронна мікроскопія	вміст, природа та характер розташування часток й дефектів структури	% або шт.
		фізико-механічні	твердість	МПа
			міцність при стисканні (згинанні)	$\sigma_{ст}$ , ( $\sigma_{зг}$ ), МПа
		триботехнічні (зносостійкість)	інтенсивність зношування (вагова, лінійна)	I <sub>g</sub> , I <sub>h</sub>



а)



б)



в)

Рис. 2. Характер руйнування клейового шва (а) та межа розділу фаз, характер руйнування складових (б, в) за даними оптичної (а) та електронної мікроскопії (б, в)

Створення ЕКМ-систем при додатковому застосуванні розчинників є ще більш ускладненим, оскільки переважно породжує додаткову активність в ланках модифікатор-розчинник або наповнювач-розчинник, що в подальшому утруднює виведення цього складника з системи.

### **3. Моделі побудови оптимальних епоксидних композиційних систем з різним ступенем наповнення.**

На основі багаточисельних системних досліджень адгезійної міцності ЕКМ, їх фізико-механічних та експлуатаційних характеристик при варіюванні режимів обробки та складу композицій із застосуванням методів математичного планування експериментів [11-15] нами запропоновано класифікаційний поділ матеріалів на групи залежно від ступеня поліфункціонального наповнення: мало-, середньо-, та високонаповнені. В еквіваленті масових

часток (відносно 100 мас. ч. епоксидного в'язучого) 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.

Для кожної групи були виділені свої характерні особливості-домінанти, що позначаються на їх структурі та властивостях. Так, для першої групи відзначена важливість реологічних властивостей (седиментація, тиксотропія, життєздатність) композицій та їх чутливість до природи матеріалу частинок. Наприклад, із збільшенням маси окремо взятого інгредієнта активізуються седиментаційні процеси. Однак їх можна локалізувати шляхом регулювання (зменшення) життєздатності систем. Тому найбільш ефективним способом реалізації таких композицій є їх застосування як покриттів, оптимальному формуванню яких сприяє стабільний пік максимуму адгезійної міцності та монотонно зростаючі функції основних параметрів фізико-механічних характеристик в інтервалі наповнення до 6-12 мас. ч., залежно від природи представлених інгредієнтів. Структура такої типової системи показана на рис. 1, а, б та рис. 3, а. Ступінь зшивання структурної сітки в'язучого (показник гель-фракцій) є найвищою, при накладанні оптимальних умов змінюється в межах 92,2-92,8% [14]. Зокрема, у випадку використання комплексу наповнювачів (рис. 4) та додаткового прикладання енергетичних полів (рис. 5) знаходиться у межах 92,54-92,8%.

Структура середньонаповненої системи представлена на рис. 1, в та рис. 3, б. Вирішальним для досягнення оптимальних функціональних характеристик ЕКМ у цьому випадку є врахування реологічних параметрів в'язучого, фізико-механічних властивостей і стехіометричного співвідношення інгредієнтів наповнення. Зростає також вплив технології отримання та її окремих складових (ступінчастий режим термічної обробки, механічне вимішування композицій тощо) на властивості композиту. Зокрема, це дозволяє регулювати кількість та величину пор в системі, змінювати орієнтованість частинок волокнистого наповнювача.

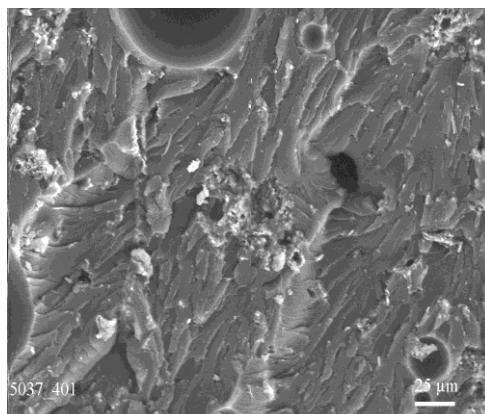
Для високонаповненої системи (рис. 3, в), де в'язуче представлене тонкими граничними шарами, особливого значення набуває природа інгредієнтів наповнення та їх властивості (зокрема, розвиненість поверхні частинок, фізико-хімічна активність складових тощо). Ці чинники також є вагомими для забезпечення стабільності отриманих характеристик [15].

При дослідженні структурованості ЕКМ за ступенем зшивання сітки в'язучого було встановлено ряд закономірностей: зі збільшенням кількості наповнювача понад 2-5 мас. ч. вказана характеристика монотонно знижується, що пояснюється зменшенням сегментної рухливості ланок полімерного ланцюга; у діапазоні незначного та середнього наповнення ця характеристика малочутлива до природи наповнювачів; кількість гель-фракцій у системі достатньо чутлива до зовнішнього енергетичного впливу (див. рис. 5).

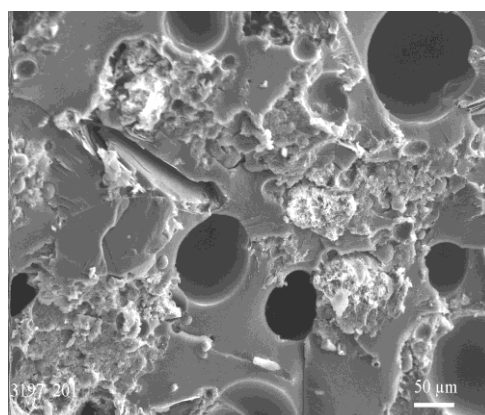
Встановлено наявність взаємозв'язку між інтенсивністю фізичного модифікування і структурованістю матеріалу. При обробці відбувається дегазація полімеру, підвищуються ступінь змочування наповнювачів, інтенсифікуються кавітаційні процеси, що забезпечують активацію макромолекул за рахунок виникнення вільних активних радикалів. У результаті збільшення активності та рухливості сегментів макромолекул і вільних радикалів поліпшується адсорбційна взаємодія інгредієнтів на межі в'язуче-наповнювачі, сприяючи якісним змінам. При цьому підвищується стійкість системи, її монолітність, зменшується кількість і розмір пор [3, 13, 16].

**Висновки та перспективи розвитку.** На основі узагальнення та систематизації отриманих результатів досліджень при конструюванні нових матеріалів відповідного класу (полімерні композити) розроблено наукові засади створення мультинаповнених епоксидних композиційних систем з керованими функціональними та експлуатаційними властивостями. Шляхом виділення структурних й функціональних складових ЕКМ та зв'язків між ними запропоновано моделі побудови полімернаповнених систем з різним ступенем дисперсного наповнення.

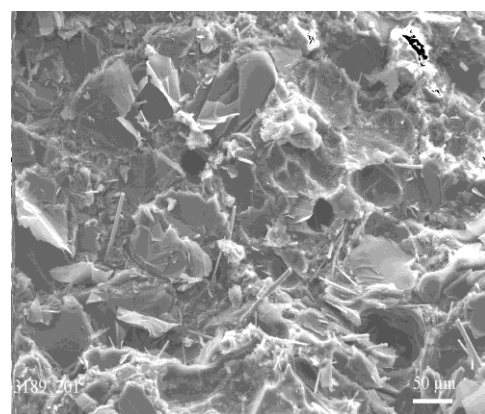
Подальші дослідження будуть спрямовані на розробку теоретичних основ оцінки ЕКМ-систем з різним ступенем наповнення.



а)



б)



в)

Рис. 3. Мікроструктура малонаповненого (а), середньо-наповненого (б) та високонаповненого (в) ЕКМ оптимізованих складів



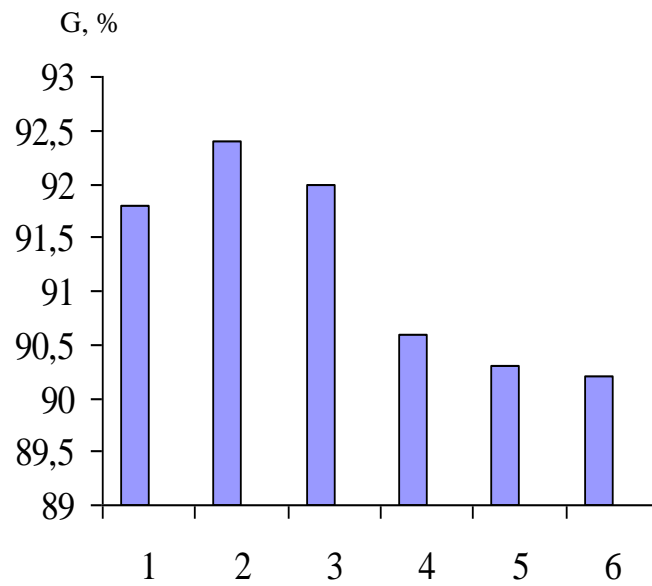


Рис. 4. Діаграма залежності вмісту гель-фракції від ступеня наповнення ЕКМ (мас. ч.): 1 – ненаповнена система; 2 – 2-6; 3 – 6-18; 4 – 18-60; 5 – 60-100; 6 – 100-150

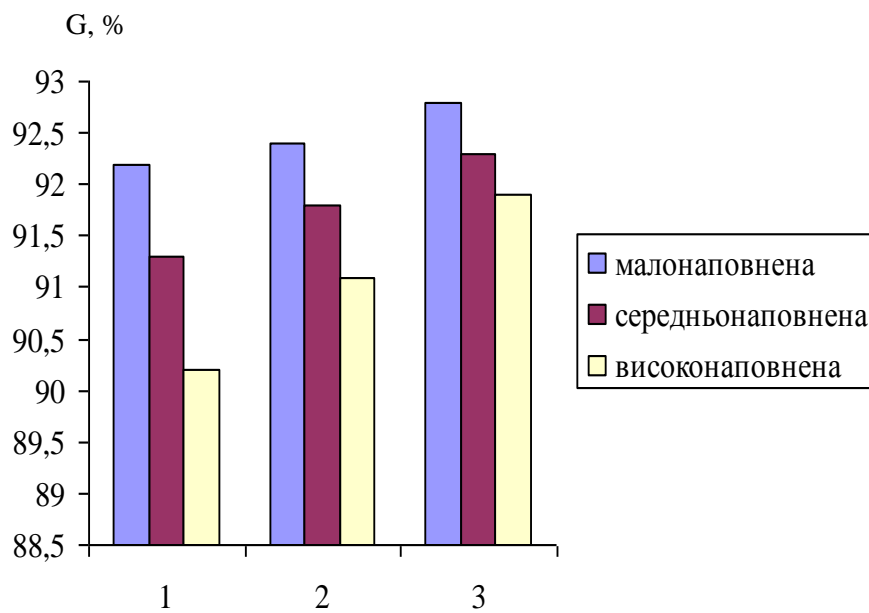


Рис. 5. Діаграма залежності вмісту гель-фракції від ступеня наповнення та обробки ЕКМ фізичними полями: 1 – без обробки; 2 – УЗ-обробка; 3 – комплексна УЗ- та УФ-обробка

1. 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: ТДТУ, 2007. – 337 с.
2. Савчук П. П. Розробка композиційних антифрикційних матеріалів на основі епоксидних смол, неорганічних наповнювачів для динамічно навантажених вузлів тертя: Автореф. дис. к-та техн. наук: 05.02.01 – Тернопіль: ТДПУ, 1999. – 18 с.
3. Савчук П. П. Пластмасографічний метод аналізу структур епоксидних композитів / П. П. Савчук // Доповіді НАН України. – №4. – 2009. – С. 96-99.
4. <http://www.video-microscope.com.ua/htm/dimic1000.php>.
5. Пат. 31129 Україна, МПК<sup>6</sup> C08L63/00. Епоксидне в'язуче / Савчук П. П., Отченашенко О.А. ; заявник і патентовласник Луцький державний технічний ун-т. – № u 2007 13622 ; заявл. 06.12.07; опубл. 25.03.08, Бюл. № 6.
6. Патент на корисну модель 29452 України, МКВ C08K3/00. Епоксикомпозитне покриття / П.П. Савчук, А.Г. Косторнов, В.П. Кашицький. – №u200710948; Заявл. 03.10.2007; Опубл. 10.01.2008. Бюл. №1.
7. Пат. 34752 Україна, МПК<sup>6</sup> C08K3/00, C09D163/00, C23C14/00. Спосіб одержання двошарового епоксидного композиційного покриття / Савчук П. П., Косторнов А. Г., Кашицький В. П.; заявник і патентовласник Луцький державний технічний ун-т. – № u200802352 ; заявл. 25.02.08 ; опубл. 26.08.08, Бюл. № 16.
8. Пат. 38797 Україна, МПК<sup>6</sup> C08L3/00. Полімерна композиція для захисних покриттів / Савчук П. П., Савчук Л. А.; заявник і патентовласник Луцький державний технічний ун-т. – № u200800115 ; заявл. 02.01.08 ; опубл. 26.01.09, Бюл. № 2.
9. Савчук П. П. Особливості застосування епоксидних композиційних матеріалів у триботехніці / П. П. Савчук // Проблеми трибології. – 2008. – № 4 (50). – С. 120–125.
10. Савчук П. П. Властивості епоксидних композиційних матеріалів триботехнічного призначення / П. П. Савчук, А. Г. Косторнов // Проблеми тертя та зношування: Науково-технічний збірник. – 2008. – Вип. 49. – Т. 2. – С. 52–60.
11. 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.
12. 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.
13. Савчук П.П., Косторнов А.Г. Особливості впливу процесів модифікації на триботехнічні характеристики епоксидних композиційних матеріалів // Проблеми тертя та зношування: Науково-технічний збірник. – К.: НАУ. – Вип. 48. – С. 135-148.
14. Савчук П.П. Методи оцінки структури модифікованих епоксидних композитів // Вісн. Тернопіл. держ. техн. ун-ту. – 2008. – 13, № 3. – С. 71–77.
15. 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.
16. Савчук П. П. Вплив технологічних параметрів на властивості епоксидних композиційних матеріалів / П. П. Савчук, А. Г. Косторнов, В. П. Кашицький // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія хімія. – Івано-Франківськ: Гостинець, 2008. – Випуск VI. – С. 56–64.