

С.А. Сметанкин

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРА 4,4 -СУЛЬФОНИЛБИС(4,1-ФЕНИЛЕН)БИС(N, N – ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТА) НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ

Исследован механизм влияния наполнителя C₂₂H₂₈N₂O₂S₅ на физико-механические свойства эпоксидных композитов. Показано, что для формирования матрицы с улучшенными физико-механическими свойствами оптимальное содержание модификатора СФЭК составляет – q = 1,50 масс.ч. Такой материал характеризуется следующими свойствами: разрушающие напряжения при изгибе $\sigma_{изг} = 65$ МПа, модуль упругости при изгибе – E = 3,4 ГПа, ударная вязкость W = 11,4 кДж/м². Методом оптической микроскопии исследована поверхность излома исходной и модифицированной (различным количеством вводимого модификатора) эпоксидной матрицы. Замечена тенденция образования линий скалывания глобулярного, хаотического характера, а также образование сетки трещин с неравномерным их распределением в объёме матрицы и на поверхности их скола, что говорит о хрупком характере разрушения материала и увеличении напряженного состояния пропорционально вводимому в него количеству модификатора.

Ключевые слова: физико-механические свойства, модуль упругости, ударная вязкость, эпоксидный композит, поверхность излома, остаточные напряжения.

С.О. Сметанкін

ВПЛИВ МОДИФІКАТОРІВ 4,4 -СУЛЬФОНІЛБІС (4,1-ФЕНІЛ) БІС (N, N - ДІЕТИЛДИТИОКАРБАМАТУ) НА СТРУКТУРУ І МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНОЇ МАТРИЦІ

Досліджено механізм впливу наповнювача C₂₂H₂₈N₂O₂S₅ на фізико-механічні властивості епоксидних композитів. Показано, що для формування матриці з поліпшеними фізико-механічними властивостями оптимальний вміст модифікатора СФЕК становить - q = 1,50 мас.ч. Такий матеріал характеризується наступними властивостями: руйнівні напруження при згинанні $\sigma_z = 65$ МПа, модуль пружності при згинанні - E = 3,4 ГПа, ударна в'язкість W = 11,4 кДж/м². Методом оптичної мікроскопії досліджено поверхню зламу вихідної і модифікованої (різною кількістю введеного модифікатора) епоксидної матриці. Відмічено тенденцію утворення ліній сколювання глобулярного, хаотичного характеру, а також утворення сітки тріщин з нерівномірним їх розподілом в об'ємі матриці і на поверхні їх сколювання, що дозволяє стверджувати про крихкий характер руйнування матеріалу і збільшення напруженого стану пропорційно введеному в неї кількості модифікатора.

Ключові слова: фізико-механічні властивості, модуль пружності, ударна в'язкість, епоксидний композит, поверхня зламу, залишкові напруження.

S.A. Smetankin

IMPACT MODIFIER 4.4 -SULFONILBIS (4,1-PHENYLENE) BIS (N, N - DIETHYL) ON STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE EPOXY MATRIX

The mechanism C₂₂H₂₈N₂O₂S₅ filler influence on the physical and mechanical properties of epoxy composites. It is shown that the formation of the matrix with improved physical and mechanical properties of the optimal content of modifier SFEK - q = 1,50 % Such material is characterized by the following properties: bending stresses damaging $\sigma_{izg} = 65$ MPa, a flexural modulus - E = 3,4 GPa, the toughness of W = 11,4 kJ/m². It investigated by optical microscopy and the initial fracture surface modified (different amounts administered modifier) an epoxy matrix. Noticed trend lines chipping globular formation, chaotic nature and the formation of a grid of cracks increasingly uneven distribution in the amount of the matrix and on the surface of chipping, which means the destruction of the fragile nature of the material and an increase in the stress state is proportional to the input thereto the amount of modifier.

Keywords: physical and mechanical properties, modulus, toughness, epoxy composite fracture surface residual stresses.

Постановка проблеми. Объективные потребности развития различных отраслей техники обусловили создание новых конструкционных материалов с высокой прочностью и большими значениями модуля упругости на металлической, керамической и полимерной основах. Возникла необходимость резкого увеличения прочностных характеристик изделий и покрытий при минимизации их массы. Это становится возможным при изготовлении композиционных материалов (КМ) на полимерной основе [1].

В настоящее время полимерные композиты широко и интенсивно применяются в промышленности. Ведется как синтез новых систем, так и усовершенствование уже имеющихся путем оптимизации их параметров с целью адаптации к потребностям определенной отрасли промышленности. Особый интерес вызывает создание новых материалов путем смешения разных компонентов, введение модификаторов и прочих добавок в связующее.

В этом плане перспективным является формирование и применение композитов на основе эпоксидного связующего, которое сшивают отвердителем полиэтиленполиамином (ПЭПА) [2-5]. Структурообразование в полимерах и в их растворах при введении модификаторов, пластификаторов, наполнителей является весьма важным фактором, определяющим усиливающее действие вышеперечисленных компонентов в полимерах. Во-первых, в полимере формируется определенная структура в результате взаимодействия частиц наполнителя со связующим, и, во-вторых, происходит структурообразование надмолекулярных образований в самом полимере в присутствии наполнителя. Последнее особенно важно в тех случаях, когда содержание наполнителя в системе относительно невелико и он сам не может образовать сплошную структуру (каркас). При этом, дисперсные частицы оказывают влияние как на процесс формирования структуры в граничных слоях и в объеме полимера, так и на протекание реакций отверждения, что в свою очередь формирует комплекс физико-механических и релаксационных свойств [6-8].

Полимерные композиты, свойства которых улучшены за счет введения в полимер или олигомер модификатора и сформированные при оптимальных технологических и температурно-временных режимах полимеризации широко используют в виде защитных покрытий. Известно [9, 10], что такие материалы, по сравнению с традиционными металлами и сплавами, отличаются повышенными показателями адгезионной и когезионной прочности. Это, в свою очередь, обеспечивает не только повышение антикоррозионных свойств и износостойкости технологического оборудования, но и увеличивает его межремонтный ресурс эксплуатации и экономичность.

Цель работы – исследовать влияние модификатора 4,4 – сульфонилбис(4,1 – фенилен)бис(N, N – диэтилдитиокарбамата) на физико-механические свойства и структуру эпоксидной матрицы для формирования покрытий с повышенными прочностными характеристиками.

Материалы и методика исследования. Исходя из приведенного выше, в качестве основного компонента для связующего при формировании КМ выбран эпоксидный диановый олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), который характеризуется высокой адгезионной и когезионной прочностью, незначительной усадкой и технологичностью при нанесении на поверхности сложного профиля.

В качестве модификатора использован 4,4 – сульфонилбис (4,1 – фенилен) бис(N, N – диэтилдитиокарбамат) (СФЭК), характеризующийся реакционной способностью к взаимодействию с молекулами эпоксидного олигомера благодаря значительному количеству активных групп. Модификатор вводили в количестве от 0,10 до 2,00 масс.ч. на 100 масс.ч. эпоксидного олигомера ЭД-20 (здесь и далее по тексту масс.ч. приводят на 100 масс.ч. эпоксидного олигомера ЭД-20). Общая химическая формула эпоксидного дианового олигомера марки ЭД-20 показана на (рис.1). Формула модификатора 4,4 – сульфонилбис(4,1 – фенилен)бис(N, N – диэтилдитиокарбамата) имеет вид: C₂₂H₂₈N₂O₂S₅ (рис. 2).

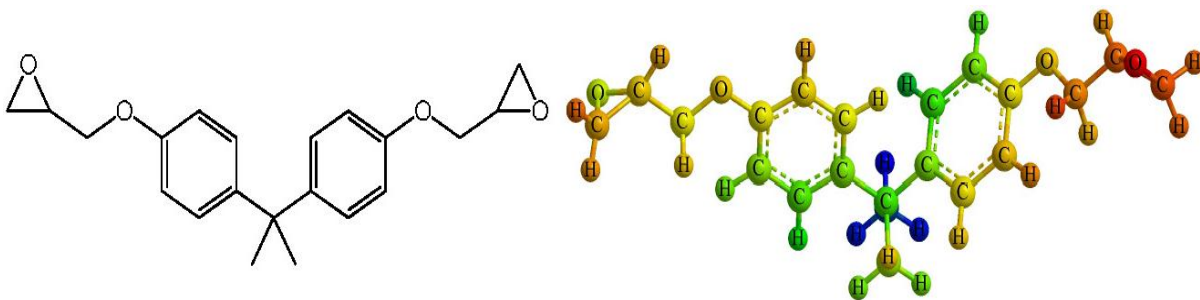


Рис. 1 – Структурная формула эпоксидного дианового олигомера ЭД-20 [11].

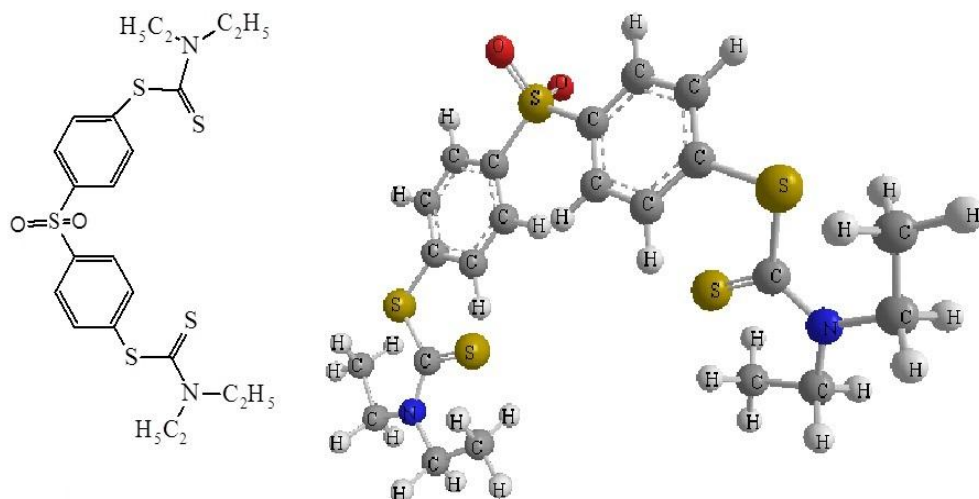


Рис. 2 – Структурная формула модификатора 4,4 – сульфонилбис(4,1 – фенилен)бис(N, N – диэтилдитиокарбамата)

Для сшивания эпоксидных композиций использован отвердитель полиэтиленполиамин ПЭПА (ТУ 6-05-241-202-78) (рис. 3), что позволяет формировать материалы при комнатных температурах. Известно, что ПЭПА является низкомолекулярным веществом, которое состоит из следующих мономерных единиц: $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$ [2, 10]. Отвердитель вводили в композицию в количестве 10 масс.ч. на 100 масс.ч. эпоксидного олигомера ЭД-20. Характеристики эпоксидного дианового олигомера, наполнителя и отвердителя приведены в табл. 1.

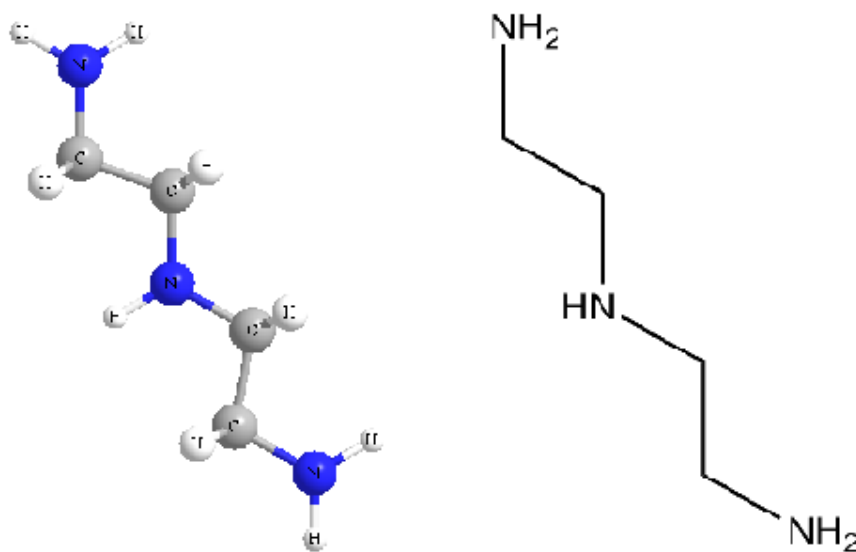


Рис. 3 – Структурная формула отвердителя ПЭПА [11].

Таблица 1

Характеристики компонентов эпоксидного связующего

Характеристики	Эпоксидный олигомер ЭД - 20	Модификатор СФЭК	Отвердитель ПЭПА
Молекулярная масса	340	512,8	215...258
Содержание эпоксидных групп, %	20,0...22,5	–	–
Содержание гидроксильных групп, %	1,25	–	–

Содержание водорода, % (H)	–	5,50	–
Содержание азота, % (N)	–	5,46	19,5...22,0
Содержание углерода, % (C)	–	51,53	–
Содержание кислорода, % (O)	–	6,24	–
Содержание серы, % (S)	–	31,26	–
Вязкость, η , Па·с	13...20	–	0,9
Плотность, ρ , г/см ³	1,160	6,077	1,050

Эпоксидный КМ формировали по следующей технологии: предварительное дозирование эпоксидной диановой смолы ЭД-20, подогрев смолы до температуры $T = 353 \pm 2$ К и ее выдержка при данной температуре в течение времени $\tau = 20 \pm 0,1$ мин; дозирование модификатора и дальнейшее введение его в эпоксидный олигомер; гидродинамическое совмещение олигомера ЭД-20 и модификатора в течение времени $\tau = 1 \pm 0,1$ мин; ультразвуковая обработка (УЗО) композиции в течение времени $\tau = 1,5 \pm 0,1$ мин; охлаждение композиции до комнатной температуры в течение времени $\tau = 60 \pm 5$ мин; введение отвердителя ПЕПА и перемешивание композиции в течение времени $\tau = 5 \pm 0,1$ мин. В дальнейшем формировали КМ по экспериментально установленным режимам: формирование образцов и их выдерживание в течение времени $\tau = 12,0 \pm 0,1$ ч при температуре $T = 29 \pm 2$ К, нагрев со скоростью $v = 3$ К/мин до температуры $T = 393 \pm 2$ К, выдерживание КМ в течение времени $\tau = 2,0 \pm 0,05$ ч, медленное охлаждение до температуры $T = 293 \pm 2$ К. С целью стабилизации структурных процессов в КМ образцы выдерживали в течение времени $\tau = 24$ ч на воздухе при температуре $T = 293 \pm 2$ К с последующим проведением экспериментальных испытаний.

Разрушающие напряжения и модуль упругости КМ при изгибе определяли согласно ГОСТ 4648-71 и ГОСТ 9550-81 соответственно. Параметры образцов: длина $l = 120 \pm 2$ мм, ширина $b = 15 \pm 0,5$ мм, высота $h = 10 \pm 0,5$ мм.

Ударную вязкость определяли по методу Шарпи согласно ГОСТ 4647-80 на маятниковом копре МК-30 при температуре $T = 298 \pm 2$ К и относительной влажности $d = 50 \pm 5$ %. Использовали образцы размером $(63,5 \times 12,7 \times 12,7) \pm 0,5$ мм.

Отклонения значений при исследованиях показателей физико-механических свойств КМ составило 4...6 % от номинального.

Исследования структуры материалов проводили на металлографическом микроскопе модели XJL-17AT, который оборудован камерой Levenhuk C310 NG (3,2 Mega Pixels). Диапазон увеличения изображения изменяли в пределах от $\times 100$ до $\times 1600$ раз. Непосредственно в работе образцы исследовали при увеличении в $\times 200$ и $\times 400$ раз. Для обработки цифровых изображений использовали программное обеспечение «Levenhuk Tour View».

Результаты исследований и их обсуждение. Для определения оптимального содержания модификатора СФЭЖ в эпоксидной матрице с улучшенными свойствами на начальном этапе проводили исследования модуля упругости при изгибе (E, ГПа), разрушающих напряжений (сизг, МПа) при изгибе и ударной вязкости КМ (W, кДж/м²).

Предыдущими исследованиями [12-14] установлены показатели физико-механических свойств исходной (немодифицированной) эпоксидной матрицы при приведенных выше режимах сшивания: разрушающие напряжения при изгибе – сизг = 48 МПа, модуль упругости при изгибе – E = 2,8 ГПа, ударная вязкость – W = 7,4 кДж/м².

В процессе исследований экспериментально установлено (рис. 1, кривая 1), что введение в эпоксидный олигомер модификатора (C22H28N2O2S5) при незначительном содержании $q = 0,10$ масс.ч. и дальнейшем увеличении его концентрации до $q = 0,75$ масс.ч. с учетом погрешности эксперимента не приводит к увеличению модуля упругости, сохраняя показатель немодифицированной матрицы E = 2,9 ГПа.

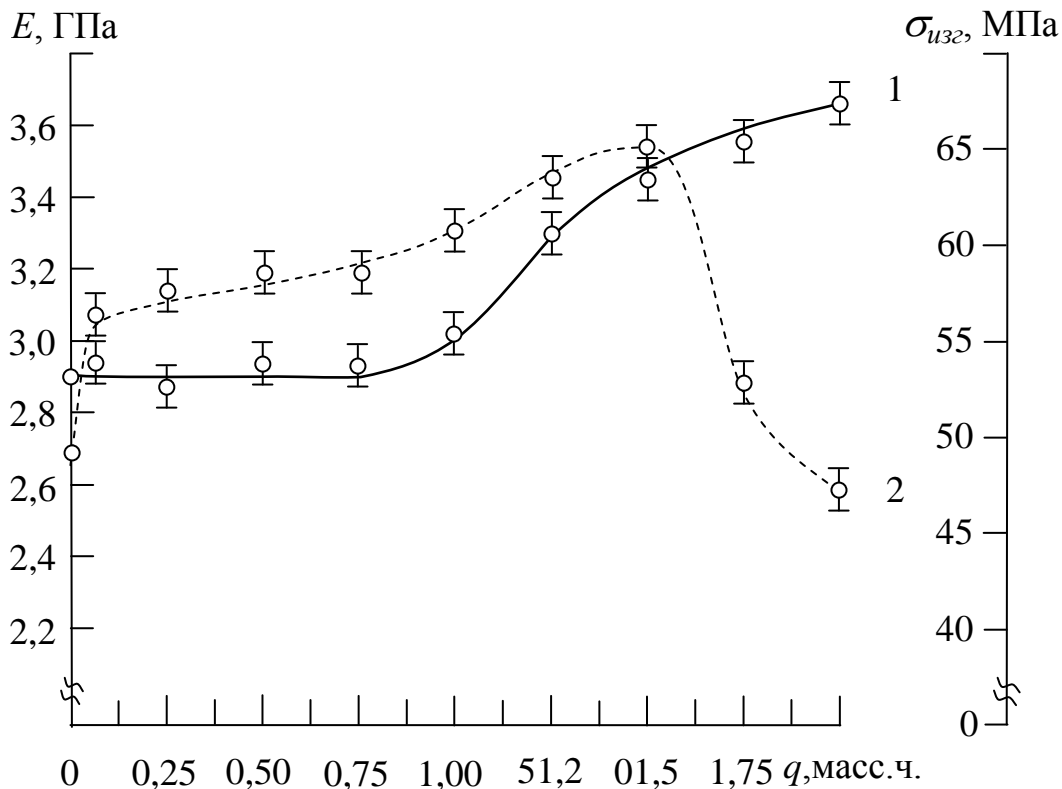


Рис. 4 – Зависимость физико-механических свойств матрицы от содержания модификатора СФЭК ($C_{22}H_{28}N_2O_2S_5$): 1 – модуль упругости при изгибе (E); 2 – разрушающие напряжения при изгибе ($\sigma_{изг}$)

Следует отметить, что в дальнейшем при введении модификатора в количестве $q = 1,00 \dots 2,00$ масс. ч. наблюдали монотонное увеличение модуля упругости от $E = 3,0$ ГПа до $E = 3,6$ ГПа. Максимальное увеличение модуля упругости при изгибе КМ ($E = 3,7$ ГПа) установлено при введении в связующее – модификатора СФЭК в количестве $q = 2,00$ масс. ч.

Параллельно исследовали разрушающие напряжения при изгибе от содержания модификатора СФЭК. Установлено, что разрушающие напряжения при изгибе для эпоксидной матрицы составляют $\sigma_{изг} = 48$ МПа (рис. 1, кривая 2). В процессе экспериментальных исследований установили, что введение в эпоксидный олигомер модификатора при незначительной концентрации $q = 0,10$ масс. ч. приводит к существенному увеличению показателя разрушающих напряжений при изгибе до $\sigma_{изг} = 56$ МПа. Введение модификатора в количестве $q = 0,25 \dots 1,00$ масс. ч. приводит к монотонному увеличению показателей до $\sigma_{изг} = 57 \dots 61$ МПа. При дальнейшем введении модификатора в количестве $q = 1,25 \dots 1,50$ масс. ч. на кривой зависимости разрушающих напряжений при изгибе от количества модификатора (рис. 1 кривая 2) наблюдали максимум, значение которого в пределах погрешности эксперимента составляет $\sigma_{изг} = 63 \dots 65$ МПа. Последующее введение модификатора в количестве $q = 1,75 \dots 2,00$ масс. ч. приводит к существенному снижению показателей до $\sigma_{изг} = 52 \dots 46$ МПа. Следует подчеркнуть, что анализ кривой зависимости $\sigma_{изг} - q$ в диапазоне концентраций модификатора $\Delta q = 0,10 \dots 1,50$ масс. ч. позволил выявить корреляцию результатов относительно кривой $E - q$. Это подтверждает результаты экспериментальных исследований, приведенных выше (рис. 1, кривая 1), и позволяет утверждать о достоверности полученных экспериментальных данных.

В дальнейшем исследовали ударную вязкость эпоксикомпозитов, наполненных модификатором $C_{22}H_{28}N_2O_2S_5$ (рис. 2). Экспериментально установлено, что при введении модификатора СФЭК в количестве $q = 0,10 \dots 0,25$ масс. ч. ударная вязкость КМ значительно увеличивается относительно исходной матрицы ($W = 7,3$ кДж/м²) и составляет $W = 9,5 \dots 9,6$ кДж/м². Первое максимальное значение ($W = 10,5$ кДж/м²) установлено при введении модификатора в количестве $q = 0,50$ масс. ч. Введение модификатора в количестве $q = 0,75$ масс. ч. приводит к снижению ударной вязкости до $W = 8,8$ кДж/м². Дальнейшее введение модификатора

СФЭК в связующее в количестве $q = 1,00 \dots 1,25$ масс. ч. приводит к незначительному монотонному повышению показателей до $W = 9,5 \dots 9,7$ кДж/м². Второй максимум на диаграмме $W - q$ обнаружен при содержании модификатора в количестве $q = 1,50$ масс. ч., показатель которого составляет $W = 11,4$ кДж/м². При дальнейшем введении модификатора СФЭК в количестве $q = 1,75 \dots 2,00$ масс. ч. наблюдали резкое ухудшение показателей до $W = 7,2 \dots 9,7$ кДж/м². Стоит заметить и подчеркнуть, что максимумы на кривых $\sigma_{изг} - q$ и $E - q$ коррелируют со вторым максимальным значением гистограммы $W - q$, подтверждая вышеописанные выводы о достоверности полученных результатов экспериментальных исследований.

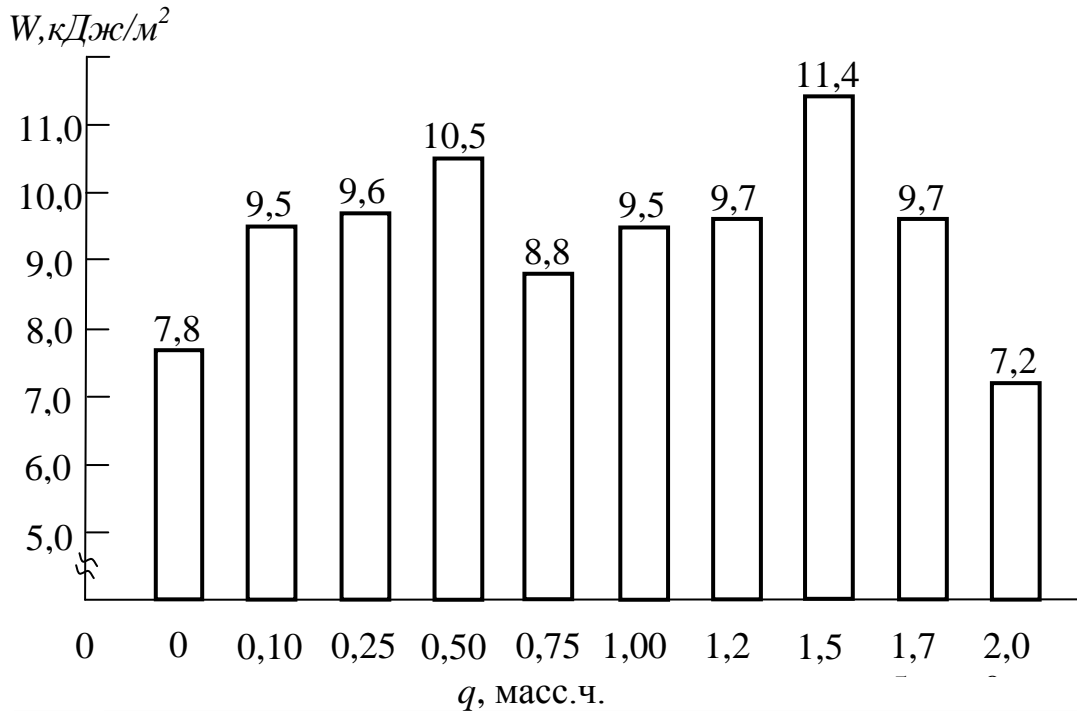


Рис. 5– Зависимость ударной вязкости КМ от содержания модификатора СФЭК

Исходя из вышеописанных результатов экспериментов, видно, что уже при незначительном введении модификатора ($q = 0,10 \dots 0,25$ масс. ч.) происходит увеличение показателей разрушающих напряжений при изгибе ($\sigma_{изг}$) и ударной вязкости (W). Такие результаты можно объяснить начальным взаимодействием незначительного количества реакционно способных макромолекул модификатора с активными группами олигомера ЭД-20 и отвердителем ПЕПА. Дальнейшее увеличение количества модификатора в связующее приводит к значительному увеличению физико-механических показателей, достигая пиковых значений при $q = 1,50$ масс. ч. разрушающих напряжений при изгибе ($\sigma_{изг}$), модуля упругости при изгибе (E) (рис. 4, кривая 1,2) и ударной вязкости (W) (рис. 5). Это свидетельствует о критическом содержании модификатора, молекулы которого наиболее интенсивно взаимодействуют с активными группами олигомера ЭД-20 и отвердителя ПЕПА. По нашему мнению, такая активность связана с широким спектром химических элементов модификатора и преобладающих в них (в процентном соотношении) углерода (С) – 51,53 % и серы (S) – 31,26 % (табл. 1). Считали, что в следствие высокой способности атомов углерода (С) и серы (S) соединяться с формированием устойчивых ковалентных связей как между собой, так и со связующим в композите создается трехмерная структурная сетка. Введение СФЭК в количестве $q = 1,50$ масс. ч. приводит на наш взгляд к увеличению скорости протекания физико-химических процессов полимеризации при структурообразовании модифицированной матрицы за счет повышенной подвижности боковых групп олигомерных цепей эпоксидного олигомера и N, N-диэтилдитиокарбаматных групп модификатора. Это в свою очередь усиливает взаимодействия между молекулами олигомера и модификатора, что приводит к уплотнению композита, значительно упрочняя КМ. При этом активация эпоксидных и карбоксильных групп приводит к улучшению взаимодействия как олигомера ЭД-20, так и модификатора с отвердителем при полимеризации. Максимум модуля

упругости образцов с данным содержанием модификатора позволяет утверждать о достаточной однородности материала.

На завершающем этапе эксперимента с помощью метода оптической микроскопии исследовали поверхность излома эпоксидной матрицы и композитов, наполненных модификатором СФЭК (рис. 6). Сравнивая фрактограммы поверхности излома исходной и модифицированной матриц при увеличении $\times 400$ можно предположить, что 4,4 – сульфонилбис (4,1 – фенилен) бис (N, N – диэтилдитиокарбамат) влияет на формирование структуры материала пропорционально повышению его количества.

Анализ фрактограмм эпоксидной матрицы (рис. 6, а) позволяет утверждать о формировании поверхности излома с разветвленными и в некоторых случаях прямыми линиями скола, которые характеризуются ярко выраженными углублениями, что свидетельствует о напряженном состоянии материала и его хрупкости. Это подтверждают и полученные результаты исследования физико-механических свойств исходной эпоксидной матрицы, которые отличаются незначительными разрушающими напряжениями при изгибе.

Как видно из рис. 6, б композит, наполненный С22Н28N2O2S5 в незначительном количестве $q = 0,10$ масс. ч. имеет практически подобную структуру с исходной матрицей, однако, отличается менее разветвленным и более прямолинейным характером образований линий скола. При этом переход между углублениями наблюдается с большей частотой и отличается выраженными контурами. Это говорит о более равномерном распределении концентраторов напряжения, что в свою очередь ведет к упрочнению материала.

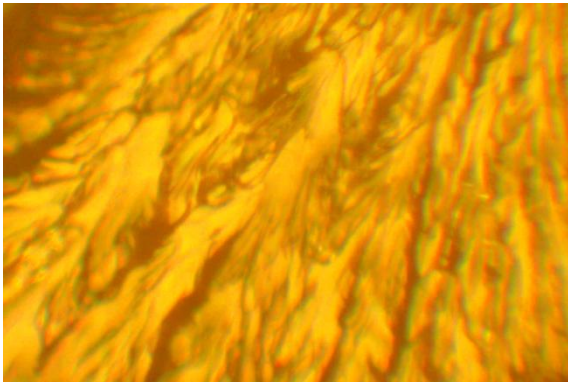
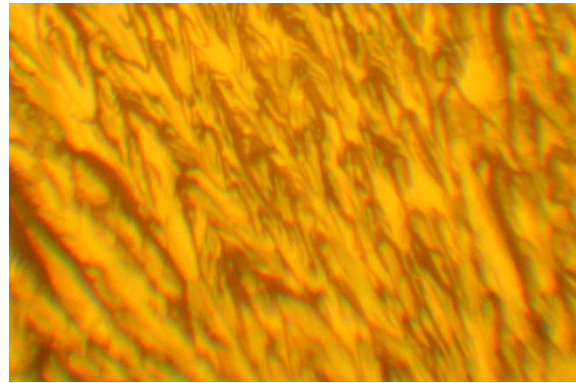
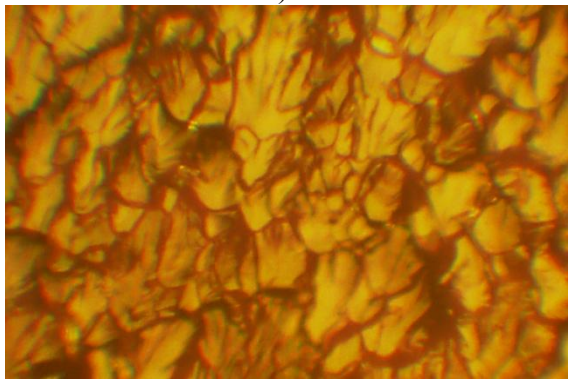
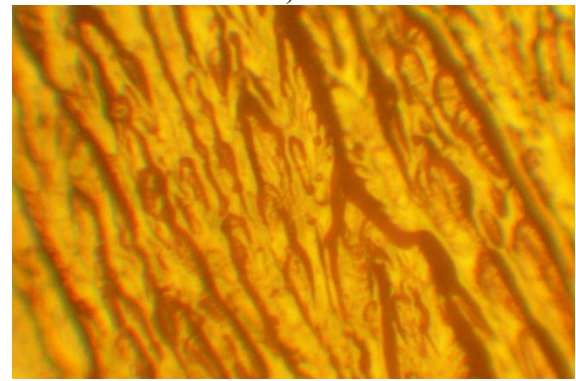
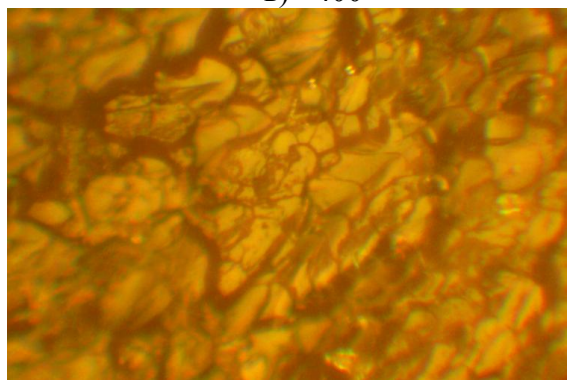
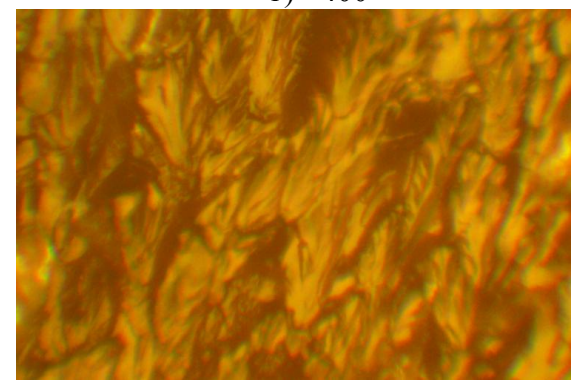
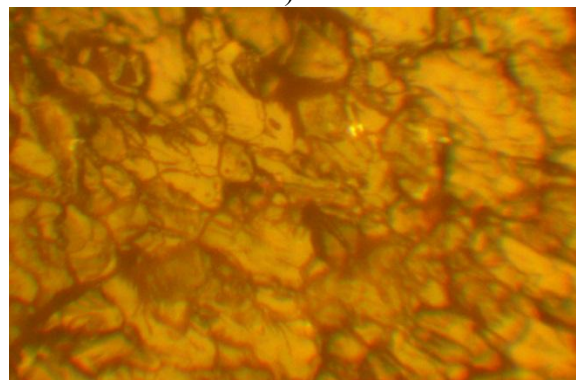
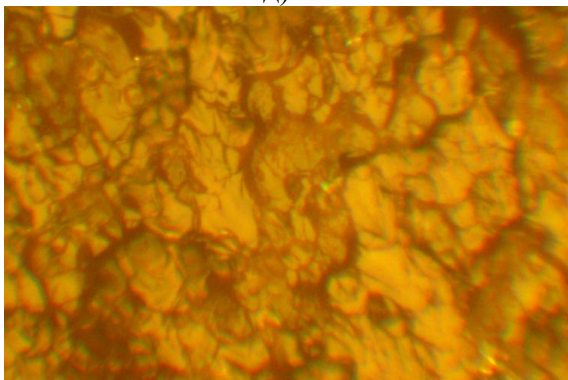
Дальнейший анализ фрактограмм поверхности излома модифицированной матрицы показывает, что структура при различном содержании модификатора имеет разный характер. Установлено (рис. 6), что в целом материалы характеризуются сложным напряженным состоянием. Композит, наполненный модификатором СФЭК в количестве $q = 0,25$ масс. ч., характеризуется линиями скола сетчатого характера, линии перехода между углублениями которого, отличаются ярко выраженными контурами (рис. 6, в). Напротив, при введении модификатора в количестве $q = 0,50$ масс. ч. (рис. 6, г) поверхность излома образцов становится более полой и вязкой с множеством хаотично расположенных раковин, что свидетельствует о неравномерном распределении концентраторов напряжений. Кроме этого, линии скола имеют более линейный, углубленный, прямой и волокнистый характер. Анализ фотографий с содержанием модификатора в количестве $q = 0,75$ масс. ч. (рис. 6, д) позволяет утверждать, о линиях скола сетчатого характера с плавными и закругленными контурами и переходами. Поэтому можно заключить о равномерности напряженного состояния в материале и увеличении вязких свойств, приводящих к повышенной его устойчивости к разрушению по сравнению с предыдущими образцами. С увеличением концентрации модификатора до $q = 1,00$ масс. ч. на поверхности излома наблюдали продолговатые, клинообразные структуры с плавными линиями перехода и ярко выраженными углублениями (рис. 6, е).

При увеличении содержания модификатора в связующем до $q = 1,25...1,50$ масс.ч. (рис. 6, ж, з) формируются материалы, на фрактограммах излома которых, заметно образование выраженных трещин сетчатого, блочного характера хаотического вида. Их линии скола образуют глубоких кратеров и впадин, однако сформированы из разветвленных траекторий, что говорит о хрупком характере разрушения материала. Это в свою очередь указывает на возрастание остаточных напряжений в эпоксикомпозите. Следует отметить, что вышеописанный характер фрактограмм излома подтверждает результаты предыдущих исследований физико-механических свойств матрицы с данным содержанием модификатора ($q = 1,50$ мас.ч.), где установлены максимальные показатели разрушающих напряжений, модуля упругости при изгибе КМ и ударной вязкости (рис. 4, рис. 5).

С увеличением количества модификатора до $q = 1,75...2,00$ масс.ч. (рис. 6, и, к) наблюдали похожую структуру фрактограмм излома с предыдущей, однако с большей частотой выраженных, хаотичных трещин и измельченных сколов. Анализ данных фрактограмм излома позволяет косвенно констатировать о возрастающем напряженном состоянии материала с неравномерно распределенными очагами концентраторов напряжений по всему объёму. Это, соответственно, приводит к ухудшению когезионных свойств материала.

Таким образом, на основе полученных данных можно сделать вывод, что увеличение количества вводимого модификатора в матрицу приводит к пропорциональному увеличению остаточных напряжений в материале. Считаем, что на начальном этапе введения модификатора СФЭК происходят физико-химические реакции, приводящие к совмещению трехмерной

структурной сетки образованной модификатором с пространственной сеткой связующего, что приводит к увеличению частоты пространственной сетки последнего, в то же время относительно равномерно распределяя концентраторы напряжений по объему материала, тем самым изначально его упрочняя. Однако, из все большим увеличением концентрации модификатора одновременно происходит постепенное перенасыщение реакционно способных групп последнего, что в свою очередь помимо увеличения частоты пространственной сетки приводит к неполному сшиванию макромолекул компонентов системы, в то же время хаотично создавая концентраторы напряжений по всему объёму.

а) $\times 400$ б) $\times 400$ в) $\times 400$ г) $\times 400$ д) $\times 400$ е) $\times 400$ 

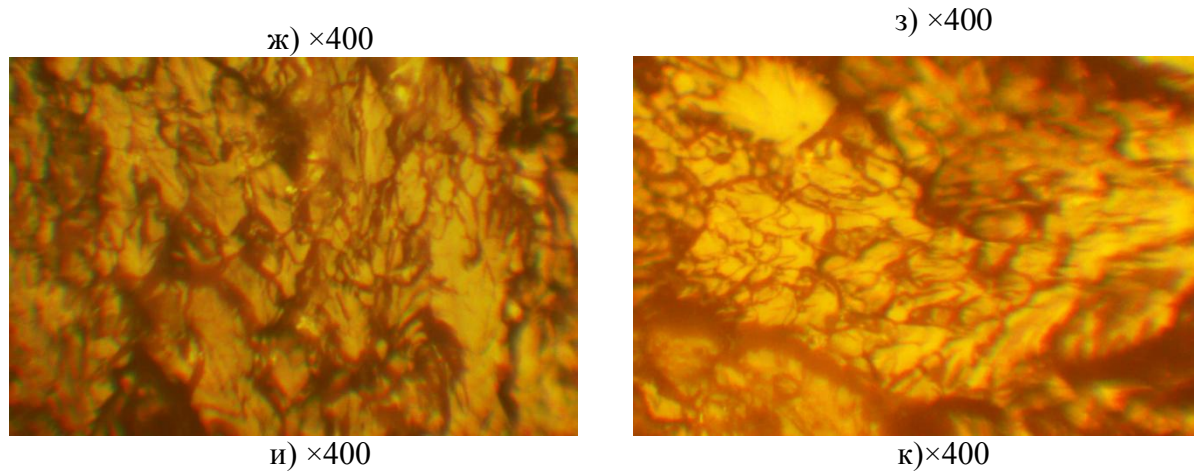


Рис.6 – Фрактограммы излома исходной и модифицированных СФЭК эпоксидных матриц: а) исходная эпоксидная матрица (контрольный образец); б) $q = 0,10$ масс.ч. модификатора; в) $q = 0,25$ масс.ч. модификатора; г) $q = 0,50$ масс.ч. модификатора; д) $q = 0,75$ масс.ч. модификатора; е) $q = 1,00$ масс.ч. модификатора; ж) $q = 1,25$ масс.ч. модификатора; з) $q = 1,50$ масс.ч. модификатора; и) $q = 1,75$ масс.ч. модификатора; к) $q = 2,00$ масс.ч. модификатора.

Косвенным подтверждением нашему предположению служат фрактограммы поверхности излома, на которых прослеживается тенденция образования линий скола хаотического характера, а также образование сетки трещин из все более неравномерным их распределением в объеме матрицы. Такие трещины, как правило, образуются при разрушении материала с высокими показателями остаточных напряжений.

Можно сделать вывод, что результаты, полученные методом оптической микроскопии, хорошо согласуются с результатами испытаний физико-механических свойств КМ, что позволяет констатировать о достоверности предварительно полученных результатов экспериментов.

Выводы

Установлено, что для формирования матрицы с улучшенными физико-механическими свойствами необходимо в эпоксидный олигомер ЭД-20 (100 масс.ч.) вводить модификатор СФЭК в количестве $q = 1,50$ масс.ч. В таком случае формируется материал со следующими свойствами: разрушающие напряжения при изгибе $\sigma_{изг} = 65$ МПа, модуль упругости при изгибе – $E = 3,4$ ГПа.

Дополнительно установлено, что полученные показатели ударной вязкости композитов при введении в связующее СФЭК увеличиваются, по сравнению с эпоксидной матрицей. При этом максимальной способностью противодействовать ударным нагрузкам и его трещиностойкости отличается КМ с содержанием наполнителя $q = 1,50$ масс.ч. Ударная вязкость такого композита составляет – $W = 11,4$ кДж/м².

С помощью метода оптической микроскопии исследована поверхность излома модифицированных матриц. Замечена тенденция образования линий скола глобулярного, хаотического характера, а также образование сетки трещин из все более неравномерным их распределением в объеме матрицы, что позволяет утверждать о хрупком характере разрушения материалов. Такие трещины, как правило, образуются при разрушении материалов с высокими показателями остаточных напряжений. На основе полученных данных сделан вывод, что увеличение количества модификатора свыше критической концентрации приводит к повышению хрупкости композитов и как следствие приводит к ухудшению их когезионных свойств.

Литература

1. Справочник по композиционным материалам. - В 2-х кн. Кн. 1/Под ред. Дж. Любина, Б.Э Геллера. Пер. с англ. А.Б. Геллера, М.М. Гельмонта. – М.: Машиностроение, 1988. – 448с.
2. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология [Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др.]; под ред. Берлина А.А. – [3-е изд.]. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.

3. Технология полимерных материалов [А.Ф. Николаев, В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов и др.]; под общ. ред. В.К. Крыжановского. – СПб: Профессия, 2008. – 544 с.
4. Buketov A.V. Epoxynanocomposites: monograph /A.V. Buketov, O.O. Sapronov, V.L. Aleksenko. – Kherson : KSMA, 2015. – 184 p.
5. Buketov A.V. Investigation of the physico-mechanical and thermophysical properties of epoxy composites with a two-component bidisperse filler / A.V. Buketov, O.O. Sapronov, M.V. Brailo // Strength of Materials. – Vol. 46, No 5. - 2014. – P. 717-721.
6. Русанова, С.Н. Влияние кремнийорганических модификаторов на структурные характеристики и эксплуатационные свойства полимеров. / С.Н. Русанова, С.Ю. Софьина, О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2008. – № 5. – С. 85–89.
7. Miltner, H.E. The effect of nano-sized filler particles on the crystalline-amorphous interphase and thermal properties in polyesternano composites / H.E. Miltner, N. Watzeels, N.-A. Gotzen, G. VanAssche, H. Rahier, B. VanMele, A.-L. Goffin, E. Duquesne, S. Benali, P. Dubois, B. Ruelle, S. Peeterbroeck, B. Goderis // Polymer. – 2012. – V. 53. – № 7. – Pp. 1494–1506.
8. Mortezaei, M. The role of interfacial interactions on the glass-transition and viscoelastic properties of silica/polystyrene nano composite / M. Mortezaei, M.H.N. Famili, M. Kokabi // Composites Science and Technology. – 2011. – V. 71. – № 8. – Pp. 1039–1045.
9. Букетов А.В. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів / А.В. Букетов, П.Д. Стухляк, Є.М. Кальба. – Тернопіль, Збруч, 2005. – 184 с.
10. Стухляк П.Д., Букетов А.В., Добротвор І.Г. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями. – Тернопіль: Збруч, 2008. – 208 с.
11. Букетов А.В. Исследование физико-механических свойств композитных материалов на основе эпоксидиановой смолы, отвержденной полиэтиленполиамином, с добавлением пластификатора-антипиренатрихлорэтилфосфата / А.В. Букетов, А.В. Акимов, Д.А. Зинченко // Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки. - 2015.- № 5. - С. 126-134.
12. Браїло М.В. Дослідження впливу вмісту твердника і температури зшивання на властивості епоксидних зв'язувачів / М.В. Браїло // Вісник Житомирського державного технологічного університету. Серія: Технічні науки. – 2013. - №2 (65) – С. 3-12
13. Сапронов О.О. Дослідження природи хімічних і фізичних зв'язків епоксидних нанокompозитів методом ІЧ-, ЕПР-спектрального аналізу та оптичної мікроскопії / О.О. Сапронов // Наукові нотатки. – Луцьк: ЛНТУ.–Випуск 43.–2013. – С. 62-73.
14. Букетов А.В. Дослідження властивостей епоксикомпозитів, наповнених нанодисперсним алмазом, методом ІЧ-спектрального аналізу та оптичної мікроскопії / А.В. Букетов, О.О. Сапронов // Вісник ТНТУ, 2013. – № 4. – С. 190-198.

Стаття надійшла до редакції 28.02.2017