

А. Букетов

Доцент, д-р техн. наук

П. Стухляк

Професор, д-р техн. наук

Тернопільський національний
технічний університет
імені Івана Пулюя,
м. Тернопіль

О. Редько

Аспірантка,
Луцький національний
технічний університет,
м. Луцьк

УДК 667.64:678.026

ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ, НАПОВНЕНИХ МІНЕРАЛЬНИМИ ВІДХОДАМИ ПРОМИСЛОВОГО ВИРОБНИЦТВА

Досліджено вплив природи й дисперсності наповнювача на теплофізичні властивості епоксидних композитів і вміст гель-фракції. Встановлено критичний вміст грубо- (63 мкм) і дрібнодисперсного (10...20 мкм) наповнювача у пластифікованому епоксидному зв'язувачі для формування композитів з полішеними теплофізичними властивостями.

композитний матеріал, матриця, дисперсний наповнювач

Висока хімічна стійкість до впливу агресивних середовищ, добрі діелектричні властивості, підвищена зносостійкість зумовлюють широке застосування епоксидних композитів у вигляді покриттів для захисту металів і їхніх сплавів від корозії та спрацювання [1]. Сьогодні композити з епоксидною матрицею ефективно використовують з метою поліпшення фізико-механічних і теплофізичних властивостей деталей машин у багатьох галузях промисловості [2, 3]. Однак експлуатація технологічного устаткування в жорстких умовах, зокрема, робота механізмів під впливом агресивних середовищ, при знакозмінних навантаженнях і високих температурах, зумовлює підвищення вимог до експлуатаційних характеристик епоксидних композитних матеріалів (КМ). Тому створення нових матеріалів з полішеним комплексом експлуатаційних, у тому числі й теплофізичних, характеристик є одним з основних завдань сучасного матеріалознавства [4 — 7].

При розробленні систем з регульованими властивостями, у тому числі й теплофізичними, потрібно раціонально поєднувати властивості матриці, інгредієнтів систем і технологічні режими формування епоксидних композитних матеріалів. Отже, створення полімеркомпозитних

матеріалів у процесі структуроутворення охоплює весь комплекс фізико-хімічних процесів взаємодії макромолекул олігомера з активними центрами на поверхні наповнювача. Це зумовлює формування на межі поділу фаз третьої фази — матеріалу полімера у стані зовнішніх поверхневих шарів (ЗПШ). Ступінь зшивання шарів і їхній об'єм у полімері залежать від рухливості ланцюгів макромолекул і надмолекулярних утворень, яку можна регулювати змінюючи природу і дисперсність наповнювача.

Наповнення композитів з метою підвищення експлуатаційних характеристик матеріалів при відносній простоті реалізації є далеким від універсальності і придатне лише для обмеженої кількості дисперсних наповнювачів, які відзначаються активністю до олігомерного зв'язувача. Функціональні можливості епоксидних композитів дають змогу істотно розширити області їх застосування і створити нові методи регулювання їхньої структури та властивостей введенням дисперсних часток, що є відходами промислового виробництва.

Важливими є питання впливу активності і вартості частинок, їх поширення у межах України на теплофізичні властивості епоксидних композитів. Однак такі важливі

моменти, як властивості КМ, фізико-хімічна взаємодія частинок наповнювача з макромолекулами олігомера, способи й інтенсивність теплового впливу залишаються нині ще недостатньо дослідженими, відсутній єдиний науково обґрунтований підхід до оцінювання різних методів їх отримання [8 — 13]. Виходячи з цього, створення нових матеріалів на основі епоксидних зв'язувачів потребує глибокого аналізу механізму їх формування в умовах впливу різних зовнішніх чинників, врахування комплексу фізико-механічних явищ, які визначають процеси міжфазової взаємодії, а також конструкторсько-технологічне забезпечення процесів формування. У зв'язку зі складністю аналізу перебігу процесів структуроутворення у матеріалах слід враховувати вплив природи, дисперсності і вартості наповнювача на механізм міжфазової взаємодії і, як наслідок, динаміку властивостей КМ при високих температурах.

Метою роботи є дослідження впливу дисперсності і вмісту мінеральних наповнювачів різної фізичної природи, що є відходами промислового виробництва, на теплофізичні властивості епоксикомпозитів.

Матеріали і методика дослідження. Об'єктом дослідження вибрано епоксидний олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). Для зшивання композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78). Як пластифікатор використано дибутилфталат (ГОСТ 2102-72). Зв'язувач формували при такому вмісті інгредієнтів, мас.ч.: епоксидний олігомер ЕД-20 — 100, пластифікатор дибутилфталат — 8, твердник ПЕПА — 8. Для зв'язування впливу фізичної природи і топології поверхні наповнювачів на властивості КМ використано грубодисперсні (63 мкм) і дрібнодисперсні (10...20 мкм) частинки. Як грубодисперсні наповнювачі застосовували зольні мікросфери (ЗМ) (ТУ 5712-010-80338612-2008), частинки коричневого шламу (КШ) і карбїду кремнію. Як дрібнодисперсні наповнювачі використовували частинки спученого вермикуліту (ВВ), газової сажі (ГС) і оксиду хрому зеленого (ГОСТ 2912-79).

Зольні мікросфери є мінеральними відходами, що містяться у попелі при спалюванні вугілля на електростанціях. Перевагою їх використання є низька густина, невеликі розміри, сферична форма, висока температура плавлення. Хімічний склад ЗМ, %: SiO_2 — 55,0...59,0, Al_2O_3 — 27,0...31,0, Fe_2O_3 — 4,6...5,5, K_2O — 3,2...3,7, CaO — 1,1...1,8, MgO — 1,3...1,7, TiO_2 — 0,1...1,1, SO_2SO_3 — 0,05...1,00, $\text{Cl} < 0,1$. Коричневий шлам, як доступний і активний наповнювач, вводили для здешевлення КМ та активації взаємодії на межі фаз. КШ складається з суміші оксидів (мас.ч.): оксид заліза — 46...48, оксид алюмінію — 7...9, оксид кремнію — 12...14, оксид кальцію — 18...21, оксид магнію — 1...2, оксид титану — 4...7, оксид ванадію — 1,5...2,5, оксид олова — 0,9...1,6, оксид барію — 0,7...1,0, інші оксиди — до 100.

Спучений вермикуліт є пористим матеріалом у вигляді лускатих часток, який отримують відпалом вермикулітового концентрату — гідрослюди, що містить між елементарними шарами зв'язану воду. Хімічний склад ВВ, %: SiO_2 — 33...36, Fe_2O_3 — 5...17, FeO — 0,2, Al_2O_3 — 6...18, MgO — 14...25, CaO — 1,2...2,0, K_2O — 3...5, Mn — 0,06, Na_2O — 0,5, TiO_2 — 0,4, $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ — 6,8...7,0.

Композити формували за такою технологією: дозування компонентів, суміщення пластифікатора й епоксидної смоли ЕД-20, термооброблення суміші протягом часу $\tau=4,0\pm 0,1$ год при температурі $T=393\pm 2\text{K}$, суміщення частинок і зв'язувача, введення твердника ПЕПА, затвердження композиції за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримка протягом двох годин при температурі $T=293\pm 2\text{K}$, нагрівання зі швидкістю 3 град/хв до температури $T=393\pm 2\text{K}$, витримка протягом часу $\tau=2,0\pm 0,05$ год, охолодження до температури $T=293\pm 2\text{K}$. Далі зразки витримували протягом часу $\tau=60$ год на повітрі при температурі $T=293\pm 2\text{K}$ з наступним проведенням випробувань.

Термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) визначали за зміною довжини зразка при зміні температури в стаціонарних умовах (ГОСТ 15173-70). Зовнішні параметри зразків: $50\times 10\times 10$ мм. Кількість зразків для кожної партії вибирали не менше трьох. Абсолютне видовження визначали як різницю видовжень зразків і кварцових наконечників.

Теплостійкість (за Мартенсом) КМ визначали згідно з ГОСТ 21341-75.

Ступінь зшивання композитів визначали за вмістом у зразку гель-золь-фракції [14]. Метод ґрунтується на здатності розчинної частини матеріалу (золь-фракція), яка не зв'язана у полімерну сітку (гель-фракція), вимиватися органічним розчинником — толуолом у процесі досліджень. Кількість золь-фракції досліджували за допомогою екстрактора Сокслета, що працює в автоматичному режимі. Вміст золь-фракції Z (%) обчислювали за формулою

$$Z=(G_o-G_n)\cdot 100/a, \quad (1)$$

де (G_o-G_n) — маса патрона з наважкою композита до і після екстрагування протягом n годин; a — наважка композита, г.

Зразки для досліджень вибирали приблизно однакового об'єму та маси, яка була в межах від 1,0 до 1,2 г.

Обговорення експериментальних результатів дослідження. Досліджували теплофізичні властивості КМ у кілька послідовних етапів. На початковому етапі досліджували термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) зразків, який розраховували за кривою залежності відносної деформації від температури, апроксимуючи цю залежність експоненціальною функцією (рис. 1). На кривих залежності відносної деформації від температури при нагріванні зі швидкістю 2 К/хв можна виділити три характерні ділянки: область нелінійного розширення (низькотемпературна), область склування або додаткового зшивання і область лінійного розширення (високотемпературна). Показано, що область додаткового зшивання виникає за рахунок переходу частини золь-фракції у скловидний аморфний стан під впливом зовнішнього теплового поля при температурах, які вищі від температури склування КМ [2, 3]. Встановлено, що при повторному нагріванні зразка ця ділянка зменшується або зникає повністю. Збільшення ТКЛР з підвищенням температури і зміщення температури склування в область вищих температур при наповненні КМ дисперсними частинками можна пояснити фізико-хімічними процесами

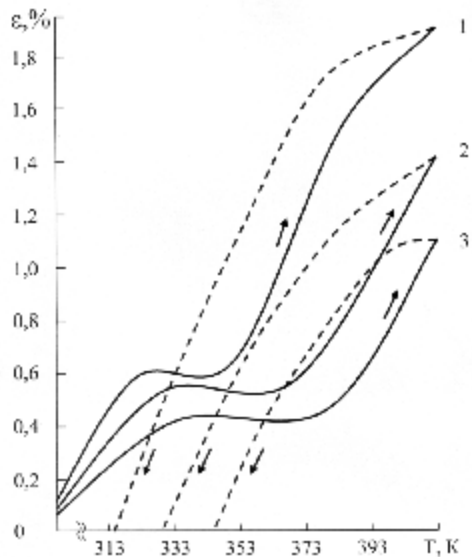


Рис. 1. Дилатометричні криві КМ, наповнених частками ЗМ (мас. ч. на 100 мас. ч. зв'язувача): 1 — 10; 2 — 20; 3 — 30 (стрілками вгору та вниз позначено підвищення та зниження температури, відповідно).

на межі поділу фаз при зшиванні матриці. Встановлено, що підвищення температури до області склування забезпечує рівномірне збільшення відносної деформації зразків, однак подальший вплив температурного поля може призвести до її зменшення (див. рис. 1).

Авторами [5, 6] показано, що виникнення піка на кривих залежності відносної деформації при підвищенні температури у низькотемпературній ділянці (до температури склування) зумовлений релаксацією бокових груп і сегментів макромолекул матриці у пружній області деформації. Надалі, з підвищенням температури, деформація зразків зменшується внаслідок течії композитів, що свідчить про вміст у них золь-фракції (див. рис. 1). Автори [15, 16] механізм перебігу фізико-хімічних процесів при течії КМ в області температури склування пояснюють наявністю у матеріалах дефектів зсуву. Кожен з таких дефектів виникає при зшиванні зв'язувача внаслідок взаємних деформацій зсуву макромолекул. У результаті полімеризації епоксидного зв'язувача утворюються як хімічні, так і фізичні зв'язки. При цьому змінюється набір конформацій макромолекул, через що в одиниці об'єму КМ наявна залишкова потенціальна енергія, яка є причиною виникнення залишкових напружень. Виходячи з цього, можна стверджувати, що у процесі нагрівання в області температури склування руйнуються фізичні зв'язки й нівелюються дефекти зсуву, що призводить до деформації зсуву. Це, у свою чергу, спричиняє зменшення об'єму зразків при підвищенні температури до області склування і приводить до появи першого піка на температурній залежності деформації епоксикомпозитів.

Зазначимо, що при повторному збільшенні температури область ділянки додаткового зшивання зменшується у температурному діапазоні, переходячи в область високотемпературного розширення. Отримані результати дозволяють стверджувати, що при повторному нагріванні композитів відбувається додаткове структуроутворення

матеріалу, внаслідок чого температура склування композитів зміщується в область вищих температур.

Встановлено, що при підвищенні температури за межі області склування відбувається інтенсивне збільшення деформації зразків (див. рис. 1). Це зумовлено релаксацією деформованого у процесі полімеризації основного ланцюга макромолекул епоксидного зв'язувача. Другий пік на кривих температурних залежностей деформацій зразків виявляється при значних відносних деформаціях, коли досягається стаціонарність у мікрооб'ємах матеріалу деформацій зсуву [11]. Авторами [17, 18] розроблено молекулярну модель, де основний ефект деформації в аморфних полімерах пояснюють зародженням локалізованих мікродоменів зсуву, пов'язаних з непружною деформацією. Виникнення пластичної деформації пояснюють взаємодією двох чи кількох таких доменів, що спричиняє молекулярне перегрупування і конформаційні зміни у матриці. Кількість хімічних зв'язків макромолекул на одиницю об'єму визначає часові і температурні інтервали відновлення двох компонент деформації: в'язкої, яка швидко релаксує, і пластичної, яка повільно релаксує.

Показано, що величина відносної деформації і діапазон області склування (полога ділянка на кривих температурної залежності деформації) залежать від вмісту дисперсних частинок у КМ (див. рис. 1). При збільшенні вмісту ЗМ у КМ діапазон ділянки склування зміщується в область вищих температур, що свідчить про збільшення ступеня зшивання матеріалу у зовнішніх поверхневих шарах (ЗПШ) матриці навколо наповнювача. Підтвердженням цьому є зменшення відносної деформації при збільшенні вмісту частинок у КМ. Згідно з працею [19] квазірівномірність низькотемпературної релаксації зумовлена попередженням перебігу процесу після встановлення сталого значення відносної деформації. У межах структурної моделі полімеркомпозитів, яка ґрунтується на існуванні структурних областей з різним ступенем зшивання, градієнт процесу релаксації зумовлений існуванням як золь-, так і гель-фракції у КМ. Крім цього, слід зауважити, що у полімеризованій області також існують ділянки з різним ступенем зшивання. Тому можна констатувати, що у КМ з вищим вмістом частинок ЗМ (30 мас. ч. на 100 мас. ч. зв'язувача) формуються області полімера у стані ЗПШ значного об'єму, порівняно з іншими дослідженими матеріалами (див. рис. 1). Зауважимо, що отримані дані корелюють з результатами дослідження динаміки фізико-механічних властивостей залежно від вмісту часток ЗМ у КМ.

На основі дилатометричних кривих залежності деформації від температури розраховували термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) епоксикомпозитів у різних діапазонах температур. Експериментально встановлено зростання термічного коефіцієнта зі збільшенням температурного інтервалу досліджень (табл. 1). Аналіз результатів дослідження показує, що в області температур, близьких до температури склування КМ, при термічному нагріванні відбувається усадка композитів. Це істотно впливає на величину ТКЛР у досліджуваному діапазоні температур і характерно майже для всіх КМ. Отримані дані можна пояснити руйнуванням фізичних зв'язків між макромолекулами матеріалу в діапазоні температур, які

вищі за температуру склування КМ. Встановлено, що усадка матриці відбувається до певних меж, а процес супроводжується зменшенням вільного об'єму.

Показано, що ТКЛР пластифікованої епоксидної матриці в діапазоні температур $\Delta T=373\dots 413$ К становить $\alpha=6,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (див. табл. 1). Введення частинок ЗМ і КШ (63 мкм) при вмісті 30 мас.ч. (тут і далі за текстом вміст наповнювача наведено у мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомера ЕД-20) забезпечує зменшення ТКЛР до $\alpha=(2,5\dots 2,7) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ у цьому ж діапазоні температур.

Як зазначено вище, зменшення ТКЛР композитів зумовлене збільшенням ступеня зшивання матеріалу за рахунок формування ЗПШ навколо частинок наповнювача. При формуванні КМ на межі поділу фаз відбувається взаємодія макромолекул епоксидного олігомера з активними центрами на поверхні частинок, що поліпшує гелеутворення КМ. Зазначимо, що у діапазоні температур $\Delta T=373\dots 413$ К ТКЛР композиту, наповненого частинками SiC становить $\alpha=3,4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (див. табл. 1). Збільшення коефіцієнта лінійного розширення цього КМ, порівняно з матеріалами, які містять частинки ЗМ і КШ, можна пояснити незначною активацією фізико-хімічних процесів на межі поділу фаз «зв'язувач — наповнювач», через що формується КМ з незначним вмістом гель-фракції.

При аналізі дилатометричних кривих КМ, що містять дрібнодисперсний наповнювач (10...20 мкм), встановлено, що найменшим ТКЛР характеризуються КМ, наповнені частинками ВВ. Показано, що введення таких частинок ($q=20$ мас.ч.) забезпечує формування КМ з ТКЛР $\alpha=2,7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ у діапазоні температур $\Delta T=373\dots 413$ К (див. табл. 1). При цьому введення у пластифікований епоксидний зв'язувач частинок ГС і Cr_2O_3 при тому ж вмісті забезпечує підвищення ТКЛР до $\alpha=4,0\dots 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. На основі отриманих результатів можна стверджувати про

високу активність частинок ВВ, порівняно з газовою сажею і оксидом хрому, до міжфазової взаємодії при структуроутворенні КМ на основі пластифікованого епоксидного зв'язувача.

Результати дослідження ТКЛР підтверджені випробуваннями теплостійкості (за Мартенсом) епоксикомпозитів. Експериментально встановлено, що теплостійкість пластифікованої полімерної матриці становить $T=348$ К (рис. 2,а). Введення у зв'язувач грубодисперсних частинок ЗМ (63 мкм) за оптимального вмісту ($q=30\dots 40$ мас.ч.) забезпечує підвищення теплостійкості КМ до $T=375\dots 377$ К, а подальше зростання його вмісту призводить до погіршення теплофізичних властивостей композитів. Крім цього, встановлено критичний вміст наповнювача КШ $q=50$ мас.ч., введення якого в епоксидний зв'язувач забезпечує формування КМ з теплостійкістю $T=371$ К. Найнижчою теплостійкістю серед спектру досліджених композитів відзначаються КМ, наповнені частинками карбиду кремнію. Показано, що введення частинок SiC за оптимального вмісту ($q=60\dots 70$ мас.ч.) забезпечує формування КМ з теплостійкістю $T=364\dots 366$ К.

Підвищення теплостійкості КМ, порівняно з вихідною матрицею, можна пояснити зміною швидкості структуроутворювальних процесів зшивання аморфних систем у процесі полімеризації у присутності наповнювача. Введення наповнювача зумовнює різкий градієнт швидкості фізико-хімічних процесів як біля поверхні частинок, так і в об'ємі матеріалу. Відбувається локалізація макромолекул і надмолекулярних структур олігомера на поверхні дисперсних частинок, що підвищує ступінь зшивання матриці в ЗПШ.

Зазначимо, що густина і ступінь зшивання матриці в ЗПШ залежать від питомої площі поверхні і фізичної природи дисперсних частинок наповнювача. Під питомою площею розуміємо ту площу поверхні частинок, яка безпосередньо взаємодіє за рахунок адсорбційних, хімічних, фізичних (електростатичних) процесів з макромолекулами зв'язувача. Недостатнє змочування дисперсних частинок негативно впливає на міжфазову взаємодію у ЗПШ. У результаті в процесі фізико-хімічної взаємодії бере участь менша кількість активних центрів на поверхні наповнювача, що зумовлює погіршення властивостей КМ.

Додатково встановлено вплив вмісту і природи дрібнодисперсних частинок (10...20 мкм) на теплостійкість матеріалів (рис. 2,б). При оптимальному вмісті дисперсних частинок (20...30 мас.ч.) спостерігали характерне підвищення теплостійкості КМ, порівняно з теплостійкістю матриці. Підвищення вмісту наповнювача призводить до погіршення характеристик КМ, що пояснюється впливом на ці показники кінетичних і термодинамічних критеріїв формування досліджених систем. Тобто, невисока ентропія у гетерогенних системах при значному вмісті дрібнодисперсного наповнювача (понад 30 мас.ч.) погіршує міжфазову взаємодію, через що зменшується когезійна міцність, а, отже, і теплостійкість КМ. Крім цього, наведені дані свідчать про те, що за однакового об'ємного вмісту дисперсних частинок у КМ найбільшу теплостійкість спостерігали у композитах, наповнених спученим вермикулітом, що пояснюється значною когезійною

Таблиця 1

Вплив вмісту і природи наповнювача на термічний коефіцієнт лінійного розширення композитних матеріалів

Тип Наповнювача	Вміст наповнювача, q (мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язувача)	ТКЛР, $\alpha \times 10^{-5}, \text{ K}^{-1}$		
		293-333К	333-373К	373-413К
Матриця	—	3,4	4,8	6,2
ЗМ (63 мкм)	30	0,9	1,7	2,5
КШ (63 мкм)	30	1,0	1,4	2,7
SiC (63 мкм)	30	1,9	2,8	3,4
ВВ (10...20 мкм)	20	1,3	1,7	2,7
ГС (10...20 мкм)	20	3,4	4,0	4,6
Cr_2O_3 (10...20 мкм)	20	2,6	3,8	4,0

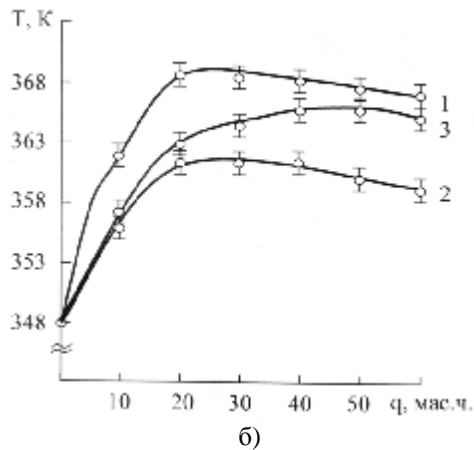
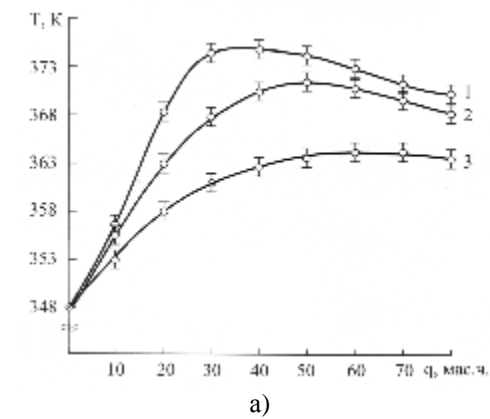


Рис. 2. Залежність теплостійкості (за Мартенсом) КМ від вмісту і природи наповнювача: а — 63 мкм; 1 — 3М, 2 — КШ, 3 — SiC; б — 10...20 мкм; 1 — ВВ, 2 — ГС, 3 — Cr₂O₃

міцністю і седиментаційною стійкістю таких епоксидних систем при їх формуванні.

Наступним етапом було дослідження вмісту гель-фракції у епоксикомпозитах залежно від вмісту дисперсного наповнювача. Експериментально встановлено, що вміст гель-фракції у пластифікованій епоксидній матриці становить $G=91,0\%$. Максимальне підвищення вмісту гель-фракції у КМ спостерігали при введенні грубодисперсного (63 мкм) наповнювача при вмісті частинок $q=30...50$ мас.ч. Надалі збільшення вмісту частинок не приводить до істотної зміни вмісту гель-фракції у КМ. При цьому доведено, що максимальне підвищення вмісту гель-фракції (від $G=91,0\%$ до $G=94,7...94,9\%$) спостерігали в КМ, які містять частинки 3М і КШ за оптимального вмісту (рис. 3,а). Отримані дані узгоджуються з результатами дослідження ТКЛР і теплостійкості КМ, що свідчить про істотний вплив як активності, так і природи наповнювача на перебіг процесів структуроутворення, а, отже, й характеристики структури та теплофізичні властивості композитів.

Додатково встановлено кореляційну залежність між теплостійкістю і вмістом гель-фракції у КМ, наповнених дрібнодисперсними частинками (рис. 2,б, рис. 3,б). Показано, що вміст гель-фракції у КМ істотно зростає з введенням у зв'язувач дрібнодисперсних частинок при вмісті $q=20...30$ мас.ч. При цьому максимальним гелео-

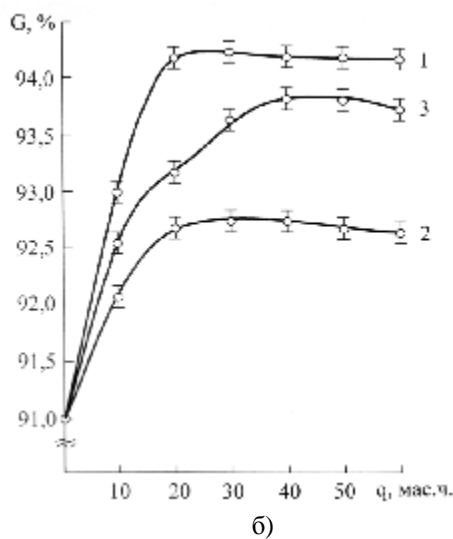
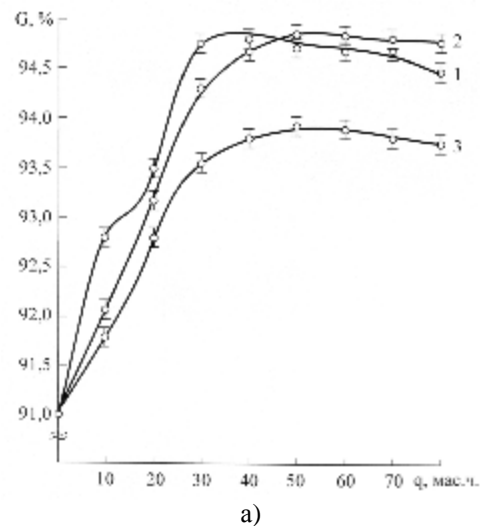


Рис. 3. Залежність вмісту гель-фракції від вмісту і природи наповнювача: а — 63 мкм; 1 — 3М, 2 — КШ, 3 — SiC; б — 10...20 мкм; 1 — ВВ, 2 — ГС, 3 — Cr₂O₃

утворенням характеризуються КМ, наповнені частками ВВ. Встановлено, що введення ВВ у зв'язувач при вмісті $q=20...30$ мас.ч. забезпечує збільшення вмісту гель-фракції у КМ відносно вихідної матриці з $G=91,0\%$ до $G=94,0...94,2\%$.

Висновки. Отже, на основі результатів досліджень встановлено вплив природи й дисперсності наповнювача на теплофізичні властивості епоксидних композитів і вміст гель-фракції у них. Встановлено критичний вміст грубо- (63 мкм) і дрібнодисперсного (10...20 мкм) наповнювача у пластифікованому дибутилфталатом епоксидному зв'язувачі для формування композитів з поліпшеними теплофізичними властивостями.

Показано, що введення частинок зольних мікросфер (63 мкм) за оптимального вмісту ($q=30...40$ мас.ч.) забезпечує підвищення теплостійкості КМ з $T=348$ К до $T=375...377$ К, термічний коефіцієнт лінійного розширення при цьому зменшується від $\alpha=6,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ до $\alpha=(2,5...2,7) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ у діапазоні температур $\Delta T=373...413$ К, а вміст гель-фракції зростає від $G=91,0\%$ до $G=94,7...94,9\%$. Встановлено, що оптимальним дрібно-

дисперсним наповнювачем (10...20 мкм) є частинки спученого вермикуліту, введення якого при вмісті $q=20...30$ мас.ч. забезпечує підвищення теплостійкості композитів до $T=368...370$ К, термічний коефіцієнт лінійного розширення при цьому зменшується до $\alpha=(2,6...2,7) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ у діапазоні температур $\Delta T=373...413$ К, а вміст гель-фракції зростає до $G=94,0...94,2$ %.

Подальше поліпшення теплофізичних властивостей матеріалів можна здійснювати введенням полідисперсного двокомпонентного наповнювача. Це, на наш погляд, забезпечить зростання стійкості епоксикомпозитів до градієнта температур, що сприятиме стабільності характеристик матеріалів у процесі експлуатації.

Література

1. Kal'ba E.M. Adhesion strength of polymer-containing protective coatings / E.M.Kal'ba, A.V.Buketov, P.P.Savchuk and S.M.Holotenko // *Materials Science. Chemistry and Materials Science*. – New York. – Volume 35, Number 1/January. – 1999. – P. 125–128.

2. Стухляк П.Д. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями / П.Д. Стухляк, А.В. Букетов, І.Г. Добротвор. – Тернопіль: Збруч, 2008. – 208 с.

3. Стухляк П.Д. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням / П.Д. Стухляк, А.В. Букетов. – Тернопіль: Збруч, 2009. – 237 с.

4. Lendlein A. Shape-memory polymers / A.Lendlein, S.Kelch // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – 41, N12. – P. 2034–2057.

5. Yang X.-Z. Coil extension stage in the cold drawing of glassy polymers / X.-Z.Yang, J.Sun // *J. Polym. Sci.* – 2002. – 40B, N23. – P. 2646–2652.

6. Sun N. Recovery behavior of amorphous poly (ethylene terephthalate) film uniaxially drawn at different temperatures / N. Sun, Z. Yuan, J. Yang, D. Shen // *J. Macromol. Sci.* – 2000. – 39B, N5,6. – P. 394–405.

7. Gauthier C. Relaxation of non-crystalline solid under mechanical stress / C. Gauthier, J.M. Pelletier, L. David et al // *J. Non-Crust. Solids*. – 2000. – 274, N1–3. – P. 181–187.

8. Шеногин С.В. Деформация стеклообразных полимеров: запасание энергии на ранних стадиях нагружения / С.В.Шеногин, G.W.Hohne, О.Б. Саламатина и др. // *Высокомолекулярные соединения*. Сер. А. – 2004. – 46, №1. – С. 30–42.

9. Волынский А.Л. Особенности структурообразования в системе полимер – жесткое покрытие при деформировании в жидких средах / А.Л.Волынский, О.В. Лебедева, С.Л. Баженов, Н.Ф. Бакеев // *Высокомолекулярные соединения*. Сер.А. – 2002. – 42, №4. – С. 658–664.

10. Волынский А.Л. Особенности потери устойчивости твердофазного покрытия в условиях плоскостного сжатия полимера подложки / А.Л.Волынский, Т.Е.Гроховская,

Р.Х.Сембаева и др. // *Высокомолекулярные соединения*. Сер. А. – 2001. – 43, №2. – С. 239–245.

11. Волынский А.Л. Особенности зарождения и развития зон потери устойчивости твердофазного покрытия в условиях плоскостного сжатия полимера подложки / А.Л.Волынский, Т.Е.Гроховская, Р.Х.Сембаева и др. // *Высокомолекулярные соединения*. Сер. А. – 2001. – 43, №6. – С. 1008–1016.

12. Pegoretti A. Recovery of post-yielding deformations in semicrystalline poly(ethylene terephthalate) / A. Pegoretti, A. Guardini, C. Migliaressi, T. Ricco // *Polymer*. – 2000. – 41, N5. – P.1857–1864.

13. Pegoretti A. Investigation of nonelastic response semicrystalline polymers at high strain levels / A. Pegoretti, A. Guardini, C. Migliaressi, T. Ricco // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2000. – 78, N9. – P. 1664–1670.

14. *Практикум по химии и физике полимеров* / Под ред. М.А. Куренкова. – М.: Химия, 1995. – 256 с.

15. Назаренко С.И. Неупругая деформация гибкоцепных стеклообразных полимеров: Дисс. ...канд. физ.-мат. наук / АН СССР. ИХФ. – Москва, 1988.

16. Саламатина О.Б. Тепловые эффекты и механизм неупругой деформации органических стеклообразных полимеров / О.Б. Саламатина, С.И. Назаренко, С.Н. Руднев, Э.Ф. Олейник // *Механика композитных материалов*. – 1988. – №6. – С. 979–984.

17. Шейко С.С. Механизм пластической деформации стеклообразных полимеров. Аморфный полиэтилен-терефталат / С.С. Шейко, О.Б. Саламатина, С.Н. Руднев, Э.Ф. Олейник // *Высокомолекулярные соединения*. – 1990. – 32, №7. – С. 1844–1852.

18. Олейник Э.Ф. Новый подход к пластической деформации стеклообразных полимеров / Э.Ф.Олейник, О.Б. Саламатина, С.Н. Руднев, С.С. Шейко // *Высокомолекулярные соединения*. – 1993. – 35, №11. – С. 1819–1849.

19. Аржаков М.С. О природе термостимулируемой низкотемпературной релаксации деформации полимерных стекол // М.С. Аржаков, Г.М. Луковкин, С.А. Аржаков // *ДАН*. – 1999. – 369, №5. – С. 629–631.

Роботу виконано за рахунок бюджетних коштів Державного фонду фундаментальних досліджень України.

Отримана 12.10.09

A. Buketov¹, P. Stuhlyak¹, O. Redko²
Thermal properties epoxycomposites full mineral industrial waste

¹*Ternopil National Technical University, Ternopil;*

²*Lutsk National Technical University, Lutsk*

The influence of nature and dispersion of fillers on thermal properties of epoxy composites and gel fraction content. It grossly critical content (63 mkm) and smallfiller (10 ... 20 mkm) dispersed in the plasticized matrix epoxides to form composites with improved thermal and physical properties.