

А.В. Букетов, д.т.н., проф.
О.О. Сапронов, аспір.
Херсонська державна морська академія
В.М. Яцюк, асист.
Тернопільський національний педагогічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ І СТРУКТУРИ НАНОКОМПОЗИТНИХ ЕПОКСИДНИХ МАТЕРІАЛІВ

Методом ІЧ-, ЯМР-спектрального, рентгенофлуорисцентного та кількісного хімічного аналізу досліджено склад хімічних елементів в нанодисперсному наповнювачі спеченого композиту: К – 47,332 %, Са – 37,909 %, Сl – 5,518 %, Fe – 3,749 %, Mn – 3,214 %, Sr – 1,167 %, Br – 0,596 %, Rb – 0,328 %, Zn – 0,189 %, CaCO₃ – 47,46 %, С – 11,27 %, K₂CO₃ – 37,97 %, KCl – 3,29 %. Встановлено оптимальний вміст нанонаповнювача, який складає $q = 0,050$ мас. ч. на 100 мас. ч. олігомеру ЕД–20. Встановлено показники властивостей такого композиту: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 76,6$ МПа, адгезійна міцність при зсуві – $\tau = 15,0$ МПа, залишкові напруження – $\sigma_z = 1,4$ МПа, руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{z2} = 100,0$ МПа, модуль пружності при згинанні – $E = 3,70$ ГПа і теплотійкість (за Мартенсом) – $T = 343$ К.

Ключові слова: наноккомпозити, епоксидні матеріали, хімічний аналіз, адгезій на міцність, наноккомпозитний матеріал, хімічний склад елементів, фізико-хімічний процес, структура зламу.

Постановка проблеми. Розробка полімерних матеріалів з покращеними фізико-механічними властивостями є важливим напрямком сучасної науки і техніки. У цьому плані перспективним є створення якісно нових наноккомпозитних матеріалів (НКМ). Підвищення експлуатаційних та антикорозійних характеристик полімерних композитів досягають шляхом введення у епоксидний зв'язувач часток різної хімічної природи і розміру за критичного вмісту. Такий підхід до отримання композитів, у тому числі і НКМ та покриттів на їх основі, має важливе практичне значення, оскільки дає можливість не тільки розширити область їх застосування, але й прогнозовано керувати процесами структуроутворення і, як наслідок, отримувати матеріали з комплексом необхідних властивостей.

Також відомо [1], що основні фізичні та хімічні властивості змінюються, коли розміри добавок стають порівняними з характеристичними довжинами макромолекул олігомера, більшість з яких належать до нанометричного діапазону. Тому аналіз перебігу фізико-хімічних процесів при формуванні композитних матеріалів (КМ) при введенні у епоксидний зв'язувач нанодисперсних часток та подальше дослідження їхніх фізико-механічних властивостей є актуальним завданням полімерного матеріалознавства.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Виходячи з наведеного вище, можна стверджувати, що сучасні КМ повинні відповідати комплексу властивостей. Насамперед, вони повинні характеризуватися підвищеними показниками адгезійної та когезійної міцності, водо- та хімічної стійкості, тепло- та термостійкості. Композити на основі епоксидіанових смол посідають чільне місце серед полімерів різного функціонального призначення завдяки комплексу необхідних властивостей (твердість, міцність, стійкість при експлуатації у розчинах лугів та кислот, а також збереження характеристик в умовах впливу динамічних навантажень та знакозмінних температур). Введення у зв'язувач нанодисперсних часток дає змогу розширити спектр використання НКМ у різних умовах експлуатації [2]. Проте значну увагу слід приділяти технології формування і, зокрема, режимам введення нанодисперсних часток у епоксидний зв'язувач. Відомо [3], що формування НКМ передбачає попередню ультразвукову обробку (УЗО) епоксидних композицій, що, у свою чергу, забезпечує рівномірний розподіл наночасток у їх об'ємі та додаткове змочування наповнювача зв'язувачем. Водночас важливим є не лише дослідження процесів формування наноккомпозитів, які є причиною виникнення фізичних та хімічних міжфазових зв'язків, але й фізико-механічних та теплофізичних властивостей матеріалів у комплексі. Такий підхід, що передбачає аналіз на мікро-, мезорівні створених у процесі зшивання матеріалів зв'язків та дослідження на макрорівні властивостей НКМ дозволить у комплексі оцінити надійність розроблених композитів у процесі подальшої їх експлуатації.

Мета роботи – дослідити вплив вмісту нанонаповнювача на структуру і властивості епоксиккомпозитних матеріалів.

Матеріали та методика дослідження. Як основний компонент для зв'язувача при формуванні епоксидних КМ обрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78). Відомо [3], що ПЕПА є низькомолекулярною речовиною, яка складається з

таких взаємопов'язаних компонентів: $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}]_n$. Зшивали КМ, вводючи твердник у композицію при стехіометричному співвідношенні компонентів за вмісту (мас.ч.) – ЕД-20 : ПЕПА – 100 : 10.

Як наповнювач було використано нанодисперсні частки спеченого композиту (ННСК), склад якого досліджено у даній роботі.

Епоксидний композит з нанонаповнювачем ННСК формували за такою технологією з виконанням температурно-часових режимів: попереднє дозування епоксидної діанової смоли ЕД-20, підігрівання смоли та нанодисперсного наповнювача до температури $T = 353 \pm 2$ К і витримка компонентів при даній температурі упродовж часу $t = 20 \pm 0,1$ хв.; дозування наповнювача та подальше введення його в епоксидний зв'язувач; гідродинамічне суміщення олігомера ЕД-20 і нанонаповнювача упродовж часу $t = 1 \pm 0,1$ хв.; УЗО композиції упродовж часу $t_s = 1,5 \pm 0,1$ хв.; охолодження композиції до кімнатної температури упродовж часу $t = 60 \pm 5$ хв.; введення твердника ПЕПА і перемішування композиції упродовж часу $t = 5 \pm 0,1$ хв. Надалі затверджували НКМ за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримання упродовж часу $t = 12,0 \pm 0,1$ год. за температури $T = 293 \pm 2$ К, нагрівання зі швидкістю $v = 3$ К/хв. до температури $T = 393 \pm 2$ К, витримання НКМ упродовж часу $t = 2,0 \pm 0,05$ год, повільне охолодження до температури $T = 293 \pm 2$ К. З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували упродовж часу $t = 24$ год. на повітрі за температури $T = 293 \pm 2$ К з наступним проведенням експериментальних випробувань.

Попередніми дослідженнями фізико-механічних і теплофізичних властивостей НКМ було встановлено, що оптимальний загальний час УЗО композиції з частками ННСК становить: $t_s = (1,0 \dots 1,5) \pm 0,1$ хв., тривалість імпульсу $t_i = 10$ с. При цьому відбувається рівномірний розподіл наночасток у об'ємі зв'язувача, а також утворення вільних радикалів навколо поверхні нанонаповнювача за рахунок впливу високочастотних імпульсів і поліпшення сегментальної рухливості ланцюгів макромолекул. Це, у свою чергу, поліпшує адгезійні та когезійні властивості НКМ.

У роботі досліджували наступні властивості НКМ: адгезійна міцність при відриві і зсуві, залишкові напруження, модуль пружності та руйнівне напруження при згинанні, теплостійкість (за Мартенсом).

Адгезійну міцність матриці до металевої основи досліджували, вимірюючи руйнівне напруження («метод грибоків») при рівномірному відриві пари склеєних зразків згідно з ГОСТ 14760-69. Дослідження адгезії при зсуві проводили згідно з ГОСТ 14759-69, аналогічно вимірюючи силу відривання клейових з'єднань сталених зразків на автоматизованій розривній машині УМ-5 при швидкості навантаження $v = 10$ Н/с. Діаметр робочої частини сталених зразків при відриві становив – $d = 25$ мм. Слід зазначити, що площа склеювання зразків, які досліджували при відриві та зсуві, була однаковою.

У процесі зшивання на межі поділу фаз «захисне покриття–металева основа» утворюються фізичні і хімічні зв'язки, що зумовлює виникнення залишкових напружень у матриці, які визначали консольним методом [4]. Покриття товщиною $\delta = 0,3 \dots 0,5$ мм формували на сталеній основі. Параметри основи: загальна довжина – $l = 100$ мм; робоча довжина – $l_0 = 80$ мм, товщина – $\delta = 0,3$ мм.

Руйнівне напруження і модуль пружності при згинанні визначали згідно з ГОСТ 4648-71 і ГОСТ 9550-81 відповідно. Параметри зразків: довжина $l = 120 \pm 2$ мм, ширина $b = 15 \pm 0,5$ мм, висота $h = 10 \pm 0,5$ мм.

Теплостійкість (за Мартенсом) матриці визначали згідно з ГОСТ 21341-75. Методика дослідження полягає у визначенні температури, при якій досліджуваний зразок нагрівали зі швидкістю $v = 3$ К/хв. під дією постійного згинаючого навантаження $F = 5 \pm 0,5$ МПа, внаслідок чого він деформувався на задану величину ($h = 6$ мм).

Дослідження структури НКМ проводили на металографічному мікроскопі моделі ХЛ-17АТ, який обладнаний камерою 130 UMD (1,3 Mega Pixels). Діапазон збільшення зображення від $\times 100$ до $\times 1600$. Зразки досліджували при збільшенні у $\times 100$, $\times 200$, $\times 300$, $\times 400$ разів. Для обробки цифрових зображень використовували програмне забезпечення «Image Analyse».

Результати досліджень та їх обговорення. Як зазначено вище, при формуванні матеріалів значну увагу приділяють властивостям інгредієнтів, що вводять у епоксидний зв'язувач. Окрім форми, розміру і топології поверхні часток наповнювача не менш важливим є його склад, який визначає хімічну активність добавки. Тому на попередньому етапі визначали поелементно хімічний склад нанонаповнювача ННСК різними методами хімічного аналізу.

Для визначення функціональних груп в ННСК, які можуть містити певні характеристичні смуги поглинання у області інфрачервоного випромінювання, знімали спектр наповнювача за допомогою ІЧ-спектрометра «AVATAR-360» з ІЧ-мікроскопом «Continuum». Дослідження проводили у області частот $650 \dots 4000$ см^{-1} двопробним методом з роздільною здатністю (крок інтегрування) – 4 см^{-1} (рис. 1). Кількість проведених сканувань складала 200. Реєстрацію спектра проводили в режимі «відбивання–пропускання» на металізованій скляній пластині. Розшифровку виконували за бібліотекою ІЧ-спектрів з програмного пакета «Omnis 6.1a». За даним методом встановлено присутність в ННСК молекул карбонату кальцію (CaCO_3).

Достовірність отриманих результатів підтверджено незалежним ІЧ-спектральним аналізом часток того ж наповнювача на спектрофотометрі марки «IRAffinity-1» (Японія) (рис. 2). Дослідження проводили у області частот $400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$ однопроменевим методом у відбитому світлі. Хвильові числа визначали за допомогою комп'ютерної програми IRsolution. Помилка при визначенні хвильового числа $\nu = \pm 0,01 \text{ см}^{-1}$, визначення точності розташування піку $\pm 0,125 \text{ см}^{-1}$. Фотометрична точність становила $\pm 0,2 \%$ при програмному управлінні щільною і тривалістю інтегрування $t = 10 \text{ с}$. Крок інтегрування 4 см^{-1} .

Встановлено відповідність знятих спектрів на незалежних спектрометрах (рис. 1 і 2). Виявлено незначні зміщення смуг поглинання, пов'язані з методом реєстрації спектрів (однопроменевий, двопроневий). А саме, аналіз ІЧ-спектрів нанонаповнювача ННСК (рис. 1, 2) дозволив виявити смуги поглинання у області хвильових чисел $\nu = 416,62 \dots 567,07 \text{ см}^{-1}$, які з'являються внаслідок валентних коливань $-\text{CH}_2$ -груп, а також маятникових коливань $-\text{CH}-$ і $-\text{NH}-$ груп у області хвильових чисел, які відповідають смугам поглинання, знятих на ІЧ-спектрометрі «AVATAR-360» ($\nu = 672,17 \dots 878,18 \text{ см}^{-1}$). Смуга поглинання при хвильовому числі $\nu = 1060,85 \text{ см}^{-1}$ характерна для валентних коливань $-\text{C}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{N}-$, $-\text{C}-\text{O}-$ груп, третинної $(\text{CH}_2)_3\text{N}$ аміногрупи і коливання бензолного кільця. Смуги поглинання при даному хвильовому на обох графіках є ідентичними, хоча зміщені за частотою на $\Delta\nu = 11,87 \text{ см}^{-1}$ ($\nu = 1049,58 \text{ см}^{-1}$, рис. 1). Смуга поглинання при хвильовому числі $\nu = 1107,14 \text{ см}^{-1}$ відповідає валентним коливанням $-\text{C}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{N}-$, $-\text{C}-\text{O}-$ груп, вторинній $\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2$ та первинній CH_2-NH_2 аміногрупі. Дані смуги поглинання також виявлено на обох спектрах, причому зміщення за частотою становить $\nu = 6,62 \text{ см}^{-1}$. Зміщення смуг поглинання виявлено також у діапазоні хвильових чисел $\nu = 1352,21 \dots 2922,54 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1).

Вважали, що двопроневий метод є точнішим за рахунок можливості одночасної реєстрації двох спектрів (досліджуваного матеріалу і KBr).

Присутність органічних сполук в ННСК визначали методом ядерного магнітного резонансу (ЯМР). Відомо [5], що найбільш якісні ЯМР-спектри отримують за умови використання нев'язких розчинників. Тому у багатьох випадках при виборі розчинника для полімерів виникають певні труднощі внаслідок високої в'язкості і летючості останніх. Враховуючи це, наповнювач екстрагували дейтерованим розчинником диметилсульфоксидом ($\text{DMCO}-d_6$). Надалі екстракт досліджували на приладі Varian Mercury (400 МГц) із зовнішнім стандартом ТМС (тетраметилсилан). Відомо [6], що під інтенсивністю лінії в ЯМР-спектрі розуміють площу під кривою спектра поглинання. Площа під кожним сигналом ЯМР-спектра пропорційна кількості відповідних атомів водню у цій групі. Експериментально встановлено, що в отриманому спектрі ЯМР ^1H наявні сигнали у вигляді синглетів в області 2,51, які характерні для розчинника $\text{DMCO}-d_6$ та в області 3,35, які характерні для води (рис. 3).

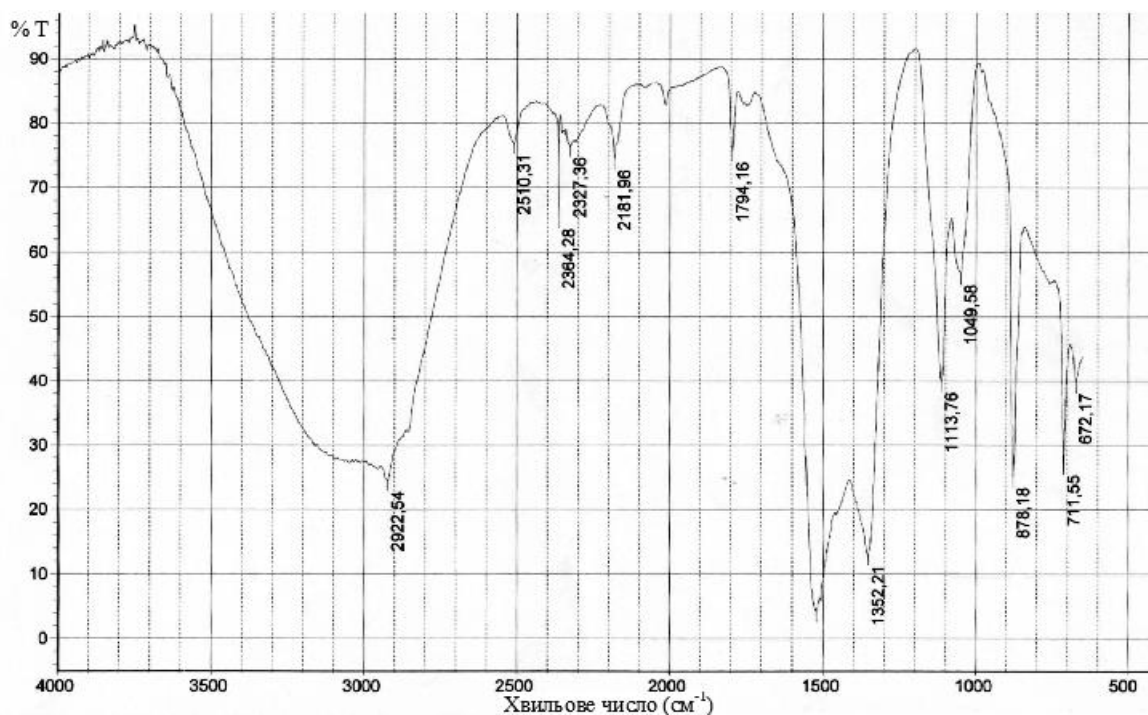


Рис. 1. ІЧ-спектр нанодисперсного наповнювача ННСК, отриманий на спектрометрі «AVATAR-360»

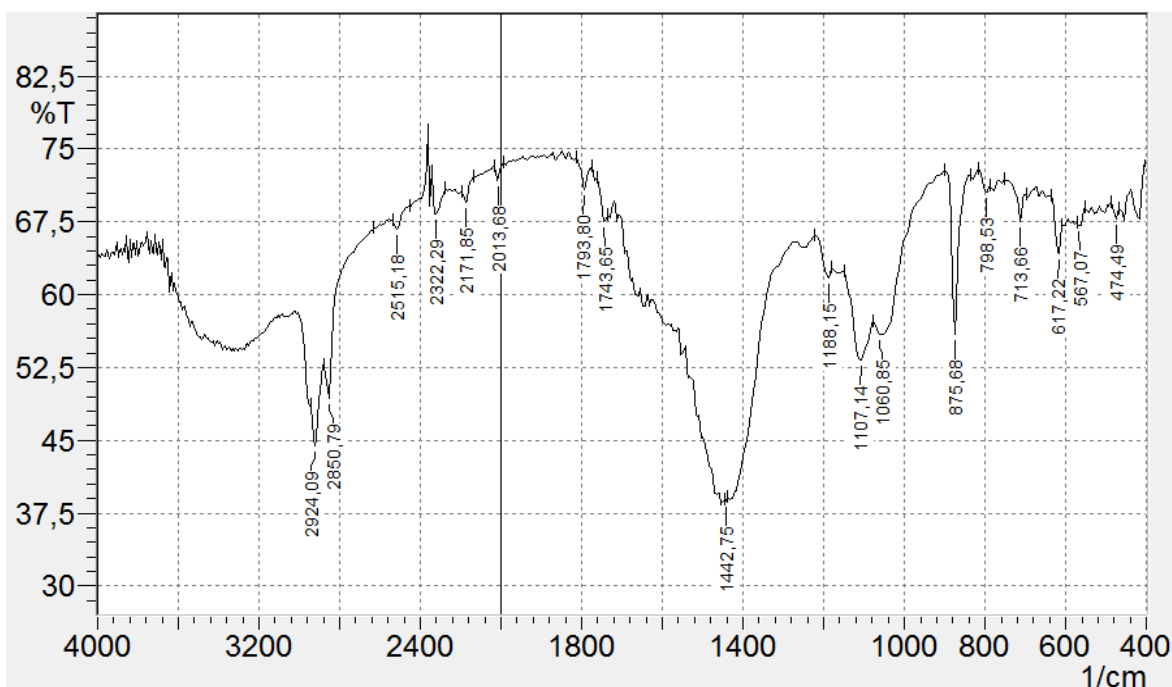


Рис. 2. ІЧ-спектр нанодисперсного наповнювача ННСК, отриманий на спектрометрі «IRAffinity-1»

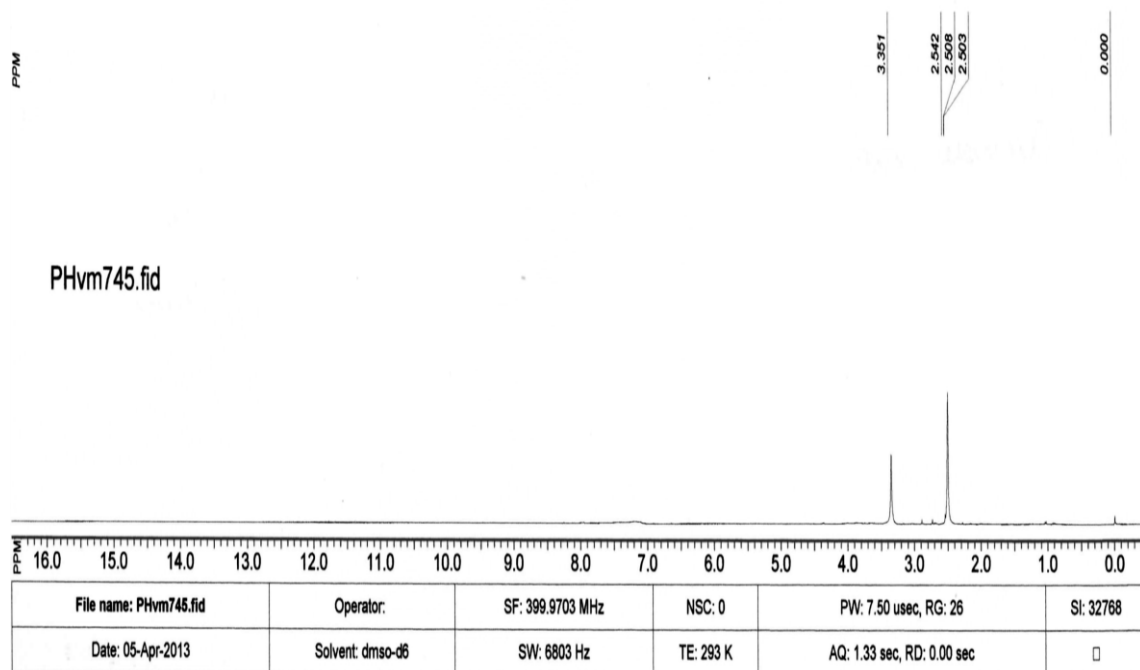


Рис. 3. ЯМР-спектр нанонаповнювача ННСК

Надалі для якісного визначення наявності хімічних елементів в ННСК застосовували рентгенофлуорисцентний аналіз (РФЛА) наночасток із використанням аналізатора ELVAX CEP – 01 з часом набору $t = 100$ с (рис. 4). В результаті РФЛА ідентифіковано наявність в ННСК хімічних елементів, склад яких наведено на рисунку 5 та в таблиці 1.

Таблиця 1

Хімічний склад елементів ННСК за рентгенофлуорисцентним аналізом

Ат. номер	Елемент	Інтенсивність	Концентрація, %
19	K	333209	47,332
20	Ca	320409	37,909
17	Cl	37328	5,518
26	Fe	364	3,749
25	Mn	83	3,214
38	Sr	1391	1,167
35	Br	518	0,596
37	Rb	343	0,328
30	Zn	72	0,189

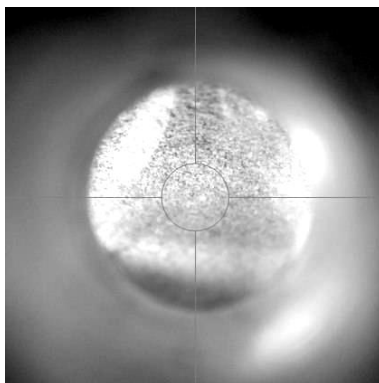


Рис. 4. Рентгенофлуорисцентний аналіз УУСР

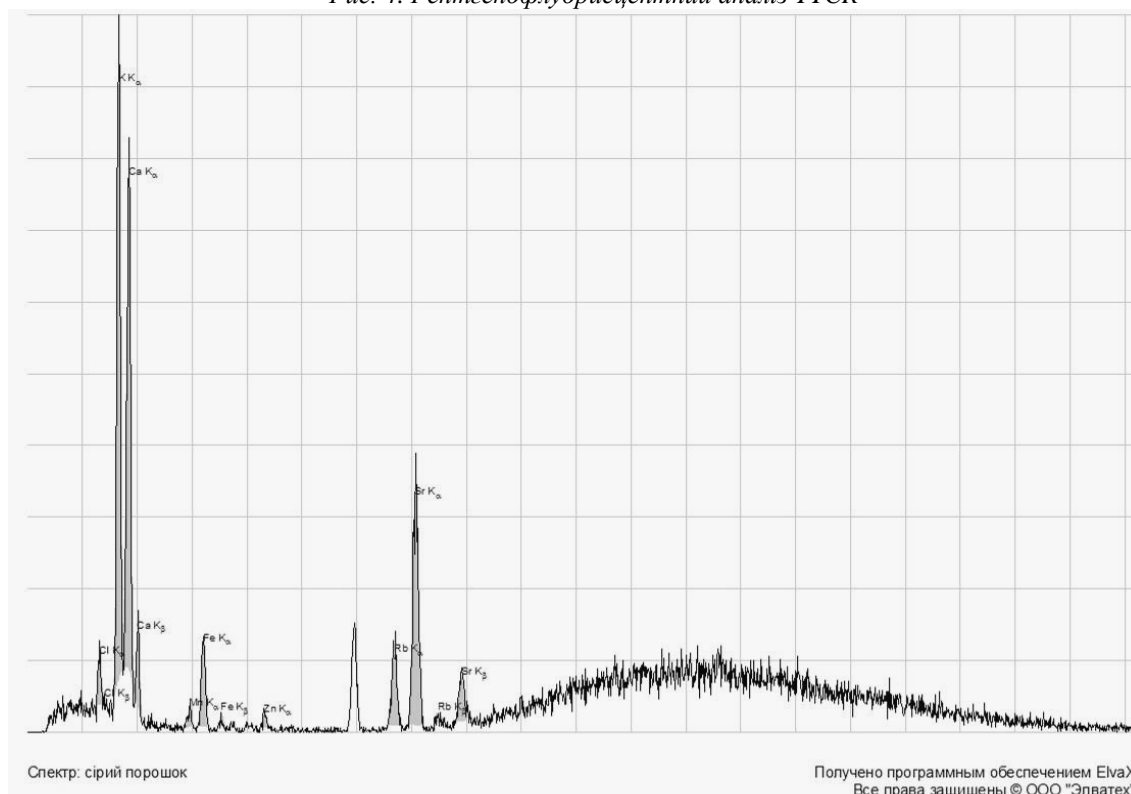


Рис. 5. Спектр хімічних елементів ННСК, виявлених на аналізаторі «ELVAX CEP-01»

Вважали, що наведений у таблиці 1 вміст хімічних елементів в ННСК не є об'єктивним з наступних причин. За допомогою РФЛА не вдалось визначити елементи, які знаходяться в періодичній таблиці Д.І. Менделєєва у діапазоні від водню до магнію. При цьому перерахунок проводили на загальну масу наважки, в якій містились невизначені за допомогою РФЛА елементи.

Виходячи з цього на наступному етапі дослідження кількісний хімічний аналіз наночасток проводили за наступним алгоритмом. ННСК висушували за температури $T = 378$ К упродовж часу $t = 90 \dots 120$ хв. Наважку наповнювача масою $m = 0,6557$ г розчиняли у дистильованій воді (10,0 мл) за допомогою ультразвукової бані упродовж часу $t = 15$ хв. Нерозчинний осад фільтрували та тричі промивали у дистильованій воді (3 мл). Твердий залишок, що складався із чорних та білих кристалів, висушували за температури $T = 378$ К упродовж часу $t = 90 \dots 120$ хв. до постійної маси, яка становила $m = 0,3851$ г.

Для визначення важкорозчинного у воді карбонату кальцію застосовували гравіметричний (ваговий) метод. Для цього наважку сухого залишку $m = 0,3851$ г поміщали у пробірку ємністю 20 мл із притертою горловиною, герметично закривали гумовим корком із двома скляними трубками. Через одну із трубок додавали 0,2 % розчину хлористоводневої кислоти з об'ємом, необхідним до повного заповнення пробірки. Кінець іншої трубки поміщали у пробірку із гідроксидом кальцію. Вуглекислий газ, що виділявся при додаванні кислоти, вступає у реакцію із гідроксидом кальцію, утворюючи нерозчинний у воді осад карбонату кальцію. Осад фільтрували через попередньо зважений фільтр Шота із діаметром пор $d = 5$ мкм, тричі промивали дистильованою водою об'ємом 5 мл, висушували за температури упродовж часу $t = 90 \dots 120$ хв. до постійної маси, яка становила $m = 0,3112$ г.

Нерозчинні у кислоті чорні кристали також фільтрували через попередньо зважений фільтр Шота із діаметром пор $d = 5$ мкм, висушували за температури $T = 378$ К упродовж часу $t = 90 \dots 120$ хв. до постійної маси, яка становила $m = 0,0739$ г. Дані кристали не є розчинними у концентрованому лузі, концентрованих неорганічних та органічних кислотах, полярних та неполярних органічних розчинниках і воді. Таким чином експериментально встановлено, що такі фізико-хімічні властивості характерні для вуглецю (графіту, сажі) (табл. 2).

Рівень рН водного розчину визначали за допомогою універсального індикаторного папірця. Значення рН становить 10,0...11,0 %, що вказує на сильно лужну реакцію розчину, що характерно для розчину карбонатів лужноземельних металів, зокрема карбонату калію.

Водний розчин випаровували до сухого залишку за температури $T = 378$ К упродовж часу $t = 90 \dots 120$ хв. до постійної маси, яка становила $m = 0,2706$ г.

Наважку сухого залишку з масою $m = 0,0545$ г розчиняли у бідистильованій воді (2 мл) та досліджували наявність катіонів натрію і кальцію у розчині. Відсутність іонів кальцію у водному розчині підтверджено мікрокристалоскічною реакцією із пікролоновою кислотою ($C_{10}H_8N_4O_5$). Межа визначення – $m = 0,01$ мкг при розчиненні $1:5,0 \times 10^4$. Відсутність іонів натрію підтверджено реакцією із фосфорноватокислим калієм (KH_2PO_4). Межа визначення – $m = 0,04$ мкг при розчиненні $1:2,5 \times 10^4$.

Визначення вмісту карбонату калію проводили за описаною методикою аналізу концентрації карбонату кальцію. При цьому використовували сухий залишок з масою $m = 0,0903$ г. Виявлено, що маса карбонату калію в ННСК (за перерахунку маси сухого залишку) становить $m = 0,2490$ г (табл. 2).

Таблиця 2

Хімічний склад елементів ННСК за кількісним аналізом

Елемент	Вага, г	Концентрація, %
Карбонат кальцію ($CaCO_3$)	0,3112	47,46
Вуглець (графіт, сажа) (C)	0,0739	11,27
Карбонат калію (K_2CO_3)	0,2490	37,97
Хлорид калію (KCl)	0,0216	3,29

Додатково визначали вміст хлориду калію за наступним алгоритмом. Наважку з масою $m = 0,1258$ г розчиняли в оцтовій кислоті (5 мл). До отриманого розчину додавали надлишок 1 %-го розчину нітрату срібла. Осад, що утворився, переносили на попередньо зважений фільтр Шота із діаметром пор $d = 5$ мкм, тричі промивали 0,5 %-ним розчином азотної кислоти (2 мл) та дистильованою водою (5 мл). Залишок висушували за температури $T = 378$ К упродовж часу $t = 90 \dots 120$ хв. до постійної маси, яка становила $m = 0,01005$ г. Після чого результати перераховували на загальну масу сухого залишку, яка становила $m = 0,0216$ г.

Відповідно до отриманих результатів встановлено хімічний склад елементів ННСК (табл. 2). Відсутність в ННСК катіонів натрію та магнію, а також присутність катіонів кальцію та калію, їх концентрацію додатково підтверджено за результатами дослідження на атомноабсорбційному спектрофотометрі С-115У.

На наступному етапі досліджували адгезійні і когезійні властивості НКМ. Результати впливу вмісту наповнювача ННСК на адгезійну міцність при відриві (σ_a), адгезійну міцність при зсуві (τ) і залишкові напруження (σ_z) у НКМ наведено на рисунку 6.

Експериментально встановлено (рис. 6, крива 1), що адгезійна міцність модифікованої УЗО епоксидної матриці становить $\sigma_a = 24,8$ МПа, адгезійна міцність при зсуві $\tau = 9,0$ МПа, а залишкові напруження $\sigma_3 = 1,4$ МПа. Доведено, що при введенні ННСК в епоксидний олігомер ЕД-20 за вмісту $q = 0,010$ мас. ч. адгезійна міцність при відриві НКМ зростає до $\sigma_a = 30,0$ МПа. При введенні наповнювача за вмісту $q = 0,025$ мас. ч. показники адгезійної міцності практично не змінюються і становлять $\sigma_a = 30,3$ МПа. Тобто на даному етапі дослідження встановлено, що покращення адгезійної міцності (відносно модифікованої УЗО матриці) відбувається навіть при введенні мінімального «гомеопатичного» вмісту часток. Тому можна вважати, що даний нанонаповнювач є активним і здатним до міжфазової взаємодії з групами та сегментами макроланцюгів зв'язувача. Збільшення вмісту наповнювача ННСК до $q = 0,050$ мас. ч. призводить до появи максимуму ($\sigma_a = 76,6$ МПа) на кривій залежності адгезійної міцності від вмісту добавки. Це зумовлено тим, що за оптимального вмісту наповнювача формуються зовнішні поверхневі шари (ЗПШ) максимальної товщини, які визначають властивості матеріалів [3]. Також, можна стверджувати, що наночастки ННСК за рахунок значної хімічної та фізичної активності, високої питомої площі поверхні здатні до міжмолекулярної взаємодії, що, у свою чергу, забезпечує активацію процесів зшивання зв'язувача.

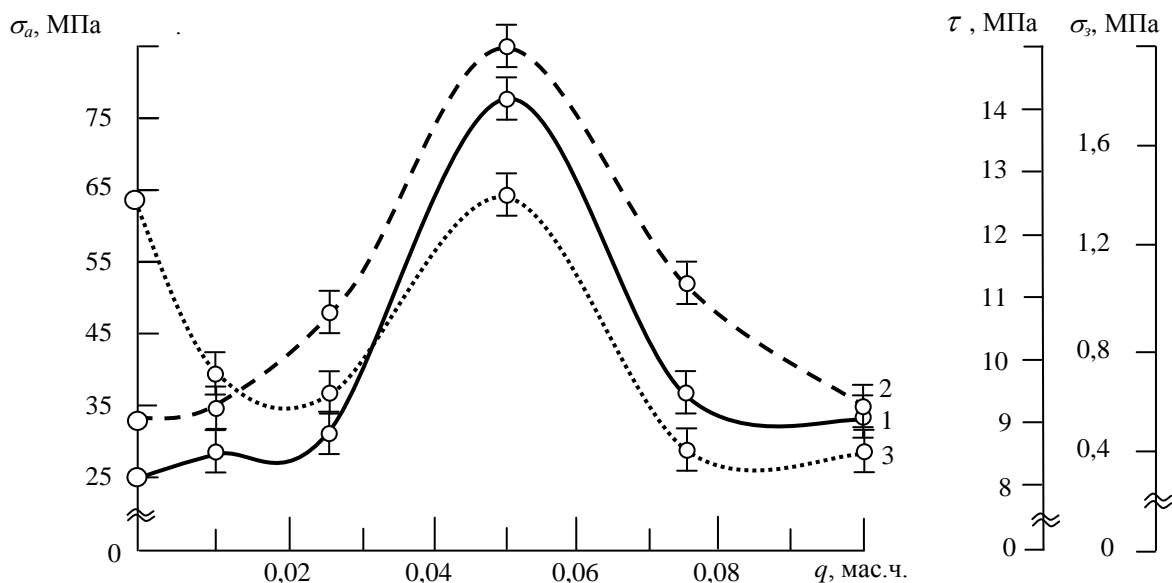


Рис. 6. Залежність адгезійної міцності при відриві (σ_a), адгезійної міцності при зсуві (τ) і залишкових напружень (σ_3) від вмісту нанодисперсного наповнювача ННСК:
1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a); 2 – адгезійна міцність при зсуві (τ);
3 – залишкові напруження (σ_3)

Слід зазначити, що надалі введення наночасток призводить до погіршення адгезійних властивостей. При введенні ННСК у епоксидановий олігомер за вмісту від $q = 0,075$ мас. ч. до $q = 0,100$ мас. ч. адгезійна міцність зменшується до $\sigma_a = 45,0 \dots 50,2$ МПа. Вважали, що зниження адгезійної міцності при відриві за даного вмісту часток викликано внаслідок перенасичення вмісту ННСК у системі та формуванням ЗПШ з дефектною структурою.

На кривій залежності адгезійної міцності при зсуві (рис. 6, крива 2) виявлена схожа тенденція. Зокрема, при введенні ННСК за вмісту $q = 0,010$ мас. ч. адгезійна міцність знаходиться в межах значень обробленої УЗО матриці і становить $\tau = 9,2$ МПа. Надалі при введенні часток за вмісту $q = 0,025$ мас. ч. адгезійна міцність при зсуві становить $\tau = 10,6$ МПа. Як зазначали вище, виявлена тенденція характеризує взаємодію активного нанонаповнювача з компонентами зв'язувача. При цьому відбувається активація фізико-хімічних процесів структуроутворення НКМ. Максимальне значення адгезійної міцності при зсуві було встановлено при введенні ННСК за вмісту $q = 0,050$ мас. ч. ($\tau = 15,0$ МПа), що підтверджує попередні експериментальні дослідження динаміки адгезійної міцності при відриві. Збільшення вмісту наночасток понад $q = 0,050$ мас. ч. призводить до погіршення адгезійної міцності при зсуві до $\tau = 9,3 \dots 11,2$ МПа.

Стосовно залишкових напружень (рис. 6, крива 3) можна зазначити, що при введенні ННСК за вмісту $q = 0,010 \dots 0,025$ мас. ч. спостерігали зниження залишкових напружень відносно матриці з $\sigma_3 = 1,4$ МПа до $\sigma_3 = 0,66 \dots 0,77$ МПа. Введення нанонаповнювача за вмісту $q = 0,050$ мас. ч. призводить знову до

збільшення залишкових напружень, які становлять $\sigma_3 = 1,4$ МПа. Надалі збільшення вмісту ННСК до $q = 0,075 \dots 0,100$ мас. ч. призводить до зниження залишкових напружень у НКМ. При цьому їх значення становить $\sigma_3 = 0,40$ МПа.

Отже, встановлено, що отримані дані динаміки залишкових напружень узгоджуються з результатами експериментальних досліджень адгезійної міцності при відриві і зсуві. Тому можна стверджувати про інтенсифікацію процесів зшивання матеріалів за введення активних наночастинок ННСК. Це зумовлює підвищення ступеня зшивання композитів, що призводить не лише до підвищення показників адгезійної міцності, але й водночас і збільшення залишкових напружень.

Крім того, за результатами проведених досліджень можна констатувати, що оптимальний вміст нанодисперсного наповнювача ННСК становить $q = 0,050$ мас. ч. на 100 мас. ч. олігомера ЕД-20. При введенні часток за такого вмісту формується НКМ з такими показниками властивостей: адгезійна міцність при відриві $\sigma_a = 76,6$ МПа, адгезійна міцність при зсуві $\tau = 15,0$ МПа, залишкові напруження $\sigma_3 = 1,4$ МПа.

На наступному етапі досліджували вплив вмісту ННСК у епоксидному зв'язувачі на руйнівне напруження при згинанні (σ_{3z}), модуль пружності при згинанні (E) і теплостійкість (за Мартенсом) (T) НКМ. Попередньо встановлено, що для модифікованої УЗО матриці руйнівні напруження при згинанні становлять $\sigma_{3z} = 48,0$ МПа, модуль пружності при згинанні $E = 2,9$ ГПа, а теплостійкість $T = 341$ К.

Експериментально встановлено, що на кривій залежності руйнівних напружень при згинанні від вмісту наночастинок максимум ($\sigma_{3z} = 100$ МПа) спостерігали при наповненні НКМ за вмісту ННСК $q = 0,050$ мас. ч. (рис. 7, крива 1). Це зумовлено, з одного боку, впливом УЗО композицій на активацію макромолекул епоксидного олігомера і оптимальним вмістом ННСК у зв'язувачі, з іншого. У комплексі це призводить до активації міжмолекулярної взаємодії функціональних груп компонентів НКМ при їх зшиванні. В результаті когезійні властивості матеріалів суттєво поліпшуються. Слід зазначити, що збільшення вмісту наночастинок призводить до погіршення когезійної міцності НКМ. А саме, при введенні ННСК за вмісту $q = 0,075 \dots 0,100$ мас. ч. руйнівні напруження при згинанні становлять $\sigma_{3z} = 46,0 \dots 52,0$ МПа.

Дослідження залежності модуля пружності при згинанні від вмісту наповнювача підтверджує результати експериментальних досліджень, наведених вище (рис. 7, крива 2). При введенні наночастинок за вмісту $q = 0,010 \dots 0,025$ мас. ч. модуль пружності при згинанні знаходиться в межах значень модифікованої УЗО матриці, а саме $E = 2,90 \dots 2,91$ ГПа. Максимум на кривій залежності модуля пружності при згинанні спостерігали за вмісту ННСК $q = 0,050$ мас. ч. ($E = 2,70$ ГПа). Надалі збільшення вмісту наночастинок до $q = 0,075 \dots 0,100$ мас. ч. призводить до зниження когезійної міцності НКМ, оскільки показники модуля пружності становлять $E = 1,50 \dots 2,90$ ГПа. Отже, на основі наведених результатів досліджень додатково підтверджуються наведені вище припущення про перебіг фізико-хімічних процесів структуроутворення НКМ за рахунок впливу УЗО, а також за рахунок оптимального вмісту активного ННСК.

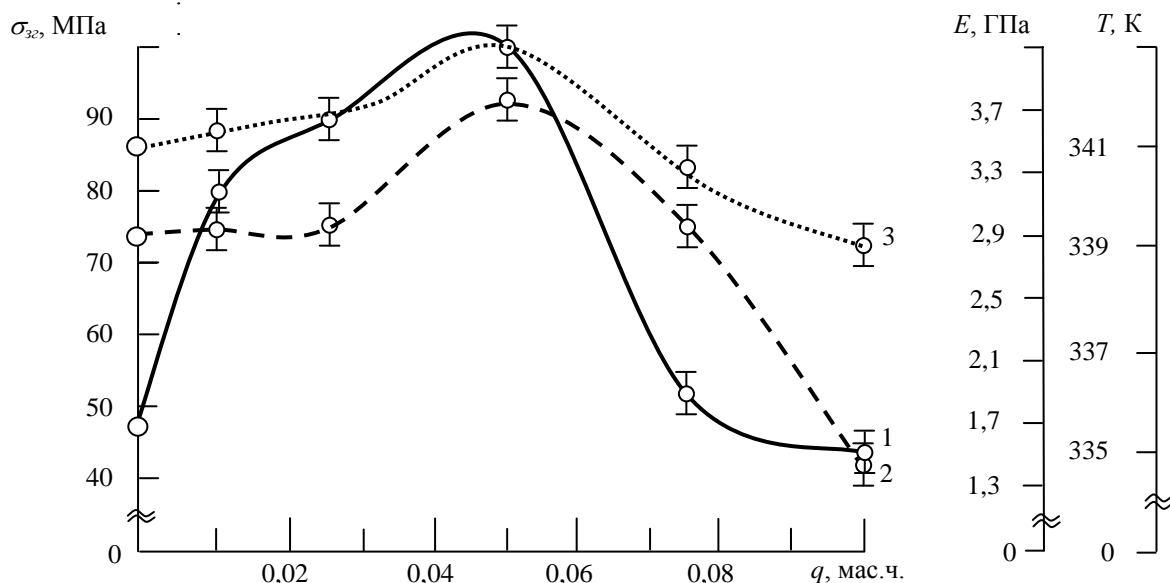
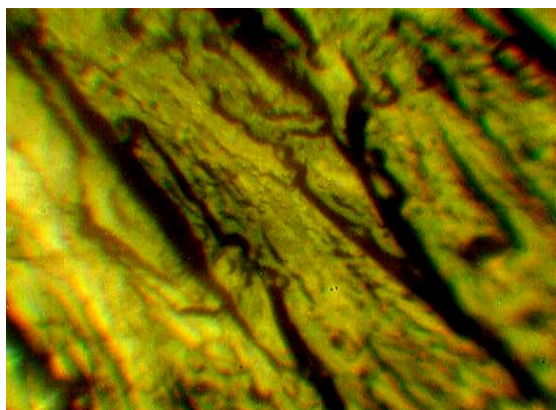
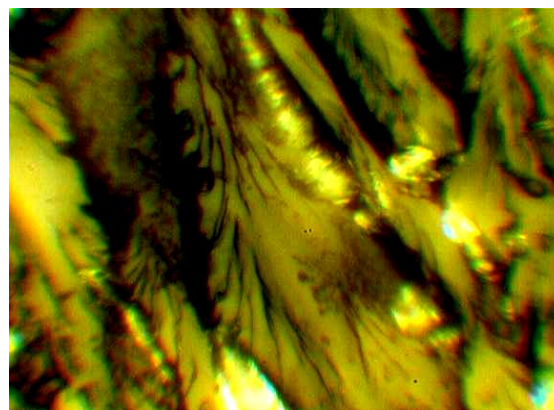
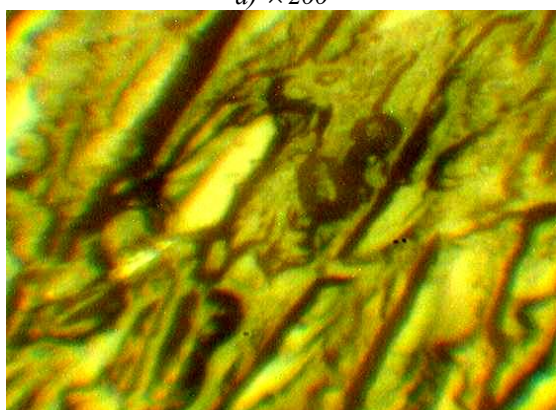
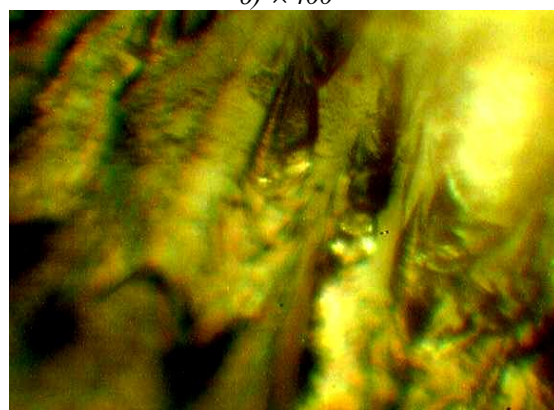


Рис. 7. Залежність руйнівного напруження при згинанні (σ_{32}), модуля пружності при згинанні (E) і теплостійкості (за Мартенсом) (T) від вмісту нанодисперсного наповнювача ННСК: 1 – руйнівні напруження при згинанні (σ_{32}); 2 – модуль пружності при згинанні (E); 3 – теплостійкість (за Мартенсом) (T)

Не менш важливими з наукової і практичної точки зору є результати дослідження теплостійкості НКМ (рис. 7, крива 3). Встановлено, що введення ННСК за вмісту $q = 0,010 \dots 0,025$ мас. ч. суттєво не впливає на показники теплофізичних властивостей НКМ (значення теплостійкості НКМ знаходяться в межах показників модифікованої УЗО матриці ($T = 341$ К)). Слід зауважити, що введення ННСК за вмісту $q = 0,050$ мас. ч. забезпечує формування матеріалу з максимальними показниками теплостійкості, які становлять $T = 343$ К. Надалі збільшення вмісту нанонаповнювача погіршує теплофізичні властивості модифікованої матриці. Зокрема, за вмісту ННСК $q = 0,075 \dots 0,100$ мас. ч. значення теплостійкості НКМ становлять $T = 339 \dots 340$ К.

За результатами проведених досліджень встановлено, що оптимальний вміст нанодисперсного наповнювача ННСК становить $q = 0,050$ мас. ч. на 100 мас. ч. олігомера ЕД–20. При введенні часток за такого вмісту формується НКМ з такими показниками когезійних властивостей: руйнівні напруження при згинанні $\sigma_{32} = 100$ МПа, модуль пружності при згинанні $E = 3,7$ ГПа, а теплостійкість (за Мартенсом) $T = 343$ К.

На завершальному етапі методом оптичної мікроскопії досліджували топологію зламу НКМ, наповнених нанодисперсними частками ННСК. Аналіз фрактограм зламу НКМ із вмістом наночасток $q = 0,010$ мас. ч. при збільшенні ($\times 200$, $\times 400$) дозволяє констатувати про наявність прямих ліній сколювання, які свідчать про рівномірний розподіл концентраторів напружень у системі (рис. 8, а, б). Навпаки, НКМ із вмістом наночасток $q = 0,025$ мас. ч. (рис. 8, в, г) має значну кількість раковин, що свідчить про нерівномірний розподіл концентраторів напружень. Але за результатами фізико-механічних і теплофізичних властивостей встановлено, що матеріали з таким вмістом наночасток мають вищі показники адгезійних і когезійних властивостей, порівняно з модифікованою УЗО матрицею.

а) $\times 200$ б) $\times 400$ в) $\times 200$ г) $\times 400$

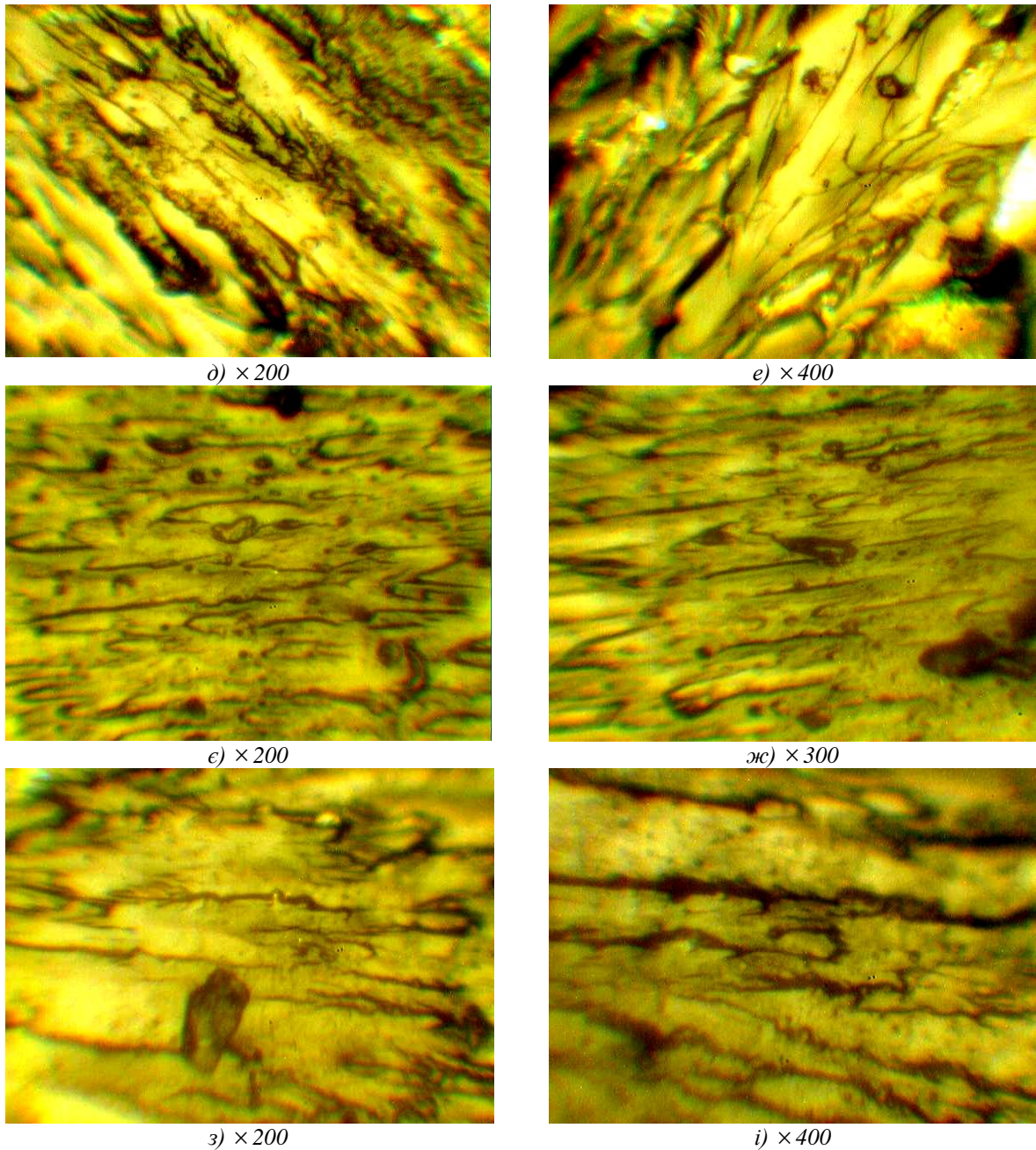


Рис. 8. Фрактограми зламу НКМ за вмісту ННСК, мас. ч.:
 а), б) $q = 0,010$; в), г) $q = 0,025$; д), е) $q = 0,050$; є), ж) $q = 0,075$; з), і) $q = 0,100$

При дослідженні мікроструктури НКМ за вмісту часток $q = 0,050$ мас. ч. встановлено, що після руйнування зразків формується полого, хоча й дещо рифлена, поверхня, у якій відсутні темні включення і кратери (рис. 8, д, е). Це пояснюється тим, що завдяки кавітаційним процесам у композиції під час УЗО наночастки інтенсивно змочуються і рівномірно розподіляються у зв'язувачі. Це сприяє їх активній фізичній взаємодії з макромолекулами вже на початковій стадії формування НКМ, а наступна хімічна взаємодія зумовлює формування композиту з поліпшеними властивостями.

Аналіз фрактограм зламу НКМ із вмістом наночасток $q = 0,075 \dots 0,100$ мас. ч. дозволяє виявити хаотично розподілені темні включення (рис. 8, є, ж), які свідчать про неповне змочування наноаповнювача зв'язувачем, а також розгалужені лінії сколювання (рис. 8, з, і), які дозволяють стверджувати про утворення напруженого стану під час формування гетерогенних систем. Це відповідно призводить до погіршення властивостей нанокompозитів.

Висновки. На основі результатів експериментальних досліджень можна констатувати наступне.

1. За допомогою різних методів у комплексі встановлено хімічний склад нанодисперсних часток спеченого композиту. Зокрема, методом ІЧ-спектрального аналізу з програмним пакетом «Omnis 6.1a» визначено присутність в нанонаповнювачі карбонату кальцію. Достовірність результатів підтверджено незалежною реєстрацією двох спектрів досліджуваного матеріалу. Порівняльний аналіз дозволив встановити коливання однакових функціональних груп, незважаючи на зміщення смуг поглинання. Методом ЯМР-спектрального аналізу встановлено сигнали у вигляді синглетів в області 3,35, характерних для води. Методом рентгенофлуорисцентного аналізу встановлено хімічний склад елементів, які знаходяться у досліджуваному матеріалі. Виявлено наступні елементи: К – 47,332 %, Са – 37,909 %, Сl – 5,518 %, Fe – 3,749 %, Mn – 3,214 %, Sr – 1,167 %, Br – 0,596 %, Rb – 0,328 %, Zn – 0,189 %.

Кількісний хімічний аналіз дозволив остаточно встановити концентрацію і масовий склад хімічних елементів, який складає: карбонат кальцію – 0,3112 г (47,46 %), вуглець (графіт, сажа) – 0,0739 г (11,27 %), карбонат калію – 0,2490 г (37,97 %), хлорид калію – 0,0216 г (3,29 %).

2. Встановлено динаміку адгезійних і когезійних властивостей композитного матеріалу від вмісту нанодисперсного наповнювача. Аналіз кривих залежності адгезійних, фізико-механічних і теплофізичних властивостей від вмісту наночастинок дозволив встановити оптимальний вміст наповнювача у композитах, який складає $q = 0,050$ мас. ч. на 100 мас. ч. олігомера ЕД–20. При такому наповненні формується матеріал з наступними показниками властивостей: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 76,6$ МПа, адгезійна міцність при зсуві – $\tau = 15,0$ МПа, залишкові напруження – $\sigma_s = 1,4$ МПа, руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{zr} = 100,0$ МПа, модуль пружності при згинанні – $E = 3,70$ ГПа, теплостійкість (за Мартенсом) – $T = 343$ К.

3. За методом оптичної мікроскопії досліджено поверхню зламу нанокompозитів. Доведено, що при руйнуванні композитів із вмістом наночастинок $q = 0,050$ мас. ч. формується полого, хоча й дещо рифлена, поверхня, у якій відсутні темні включення і кратери. Це зумовлено тим, що завдяки кавітаційним процесам у композиції під час ультразвукової обробки композиції наночастки інтенсивно змочуються і рівномірно розподіляються у зв'язувачі. Це сприяє їх активній фізичній взаємодії з макромолекулами вже на початковій стадії формування матеріалів, а наступна хімічна взаємодія зумовлює формування композиту з поліпшеними властивостями.

Список використаної літератури:

1. Пул Ч. Мир материалов и технологий: Нанотехнологии / Ч.Пул, Ф.Оуэнс ; под ред. Ю.И. Головина. – М. : Техносфера, 2010. – 330 с.
2. Москалев Е.В. Опыт ультразвукового склеивания при использовании зпоксидных адгезивов / Е.В. Москалев, Л.П. Вишинецкая, М.С. Тривно. – Л. : ЛДНТП, 1983. – 16 с.
3. Букетов А.В. Властивості модифікованих ультразвуком епоксипластів / А.В. Букетов, П.Д. Стухляк, І.В. Чихіра. – Тернопіль : Крок, 2011. – 201 с.
4. Корякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М.И. Корякина. – М. : Химия, 1988. – 272 с.
5. Казацына Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии : учеб. пособие для вузов / Л.А. Казацына, Н.Б. Куплетская. – М. : Высш. школа, 1971. – 264 с.
6. Рабек Я.Р. Экспериментальные методы в химии полимеров : пер. с англ. / Я.Р. Рабек ; под ред. В.В. Коршака. – М. : Мир, 1983. – Ч. 1. – 384 с.

БУКЕТОВ Андрій Вікторович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри суднових енергетичних установок Херсонської державної морської академії.

Наукові інтереси:

- наноматеріали;
- структура зламу.

Тел.: (050)74–99–314; (067)33–47–865.

E-mail: buketov@tstu.edu.ua.

САПРОНОВ Олександр Олександрович – аспірант кафедри технічної механіки, інженерної і комп'ютерної графіки Херсонської державної морської академії.

Наукові інтереси:

- нанотехнології;
- структури нанокompозитних матеріалів.

Тел.: (050)17–10–270.

E-mail: sapronov.a2012@yandex.ua.

ЯЦЮК Віталій Миколайович – асистент Тернопільського національного педагогічного університету.

Наукові інтереси:

- наноматеріали;
- структура зламу.

Тел.: (096)99–13–474.

E-mail: yatsuk-79@mail.ru.

Стаття надійшла до редакції 01.10.2013

Букетов А.В., Сапронов О.О., Яцюк В.М. Дослідження властивостей і структури нанокompозитних епоксидних матеріалів

Букетов А.В., Сапронов А.А., Яцюк В.Н. Исследование свойств и структуры нанокompозитных эпоксидных материалов

Buketov A.V., Sapronov O.O., Yatsyuk V.M. Investigation of the properties and structure of epoxy nanocomposite materials

УДК 667.64:678.026

Исследование свойств и структуры нанокompозитных эпоксидных материалов / А.В. Букетов, А.А. Сапронов, В.Н. Яцюк

Методом ИК-, ЯМР-спектрального, рентгенофлуорисцентного и количественного химического анализа исследован состав химических элементов в нанодисперсном наполнителе: К – 47,332 %, Са – 37,909 %, Cl – 5,518 %, Fe – 3,749 %, Mn – 3,214 %, Sr – 1,167 %, Br – 0,596 %, Rb – 0,328 %, Zn – 0,189 %, CaCO₃ – 47,46 %, C – 11,27 %, K₂CO₃ – 37,97 %, KCl – 3,29 %. Установлено оптимальное содержание нанонаполнителя, который составляет $q = 0,050$ мас. ч. на 100 мас. ч. олигомера ЭД–20. Установлены следующие показатели свойств такого композита: адгезионная прочность при отрыве – $\sigma_a = 76,6$ МПа, адгезионная прочность при сдвиге – $\tau = 15,0$ МПа, остаточные напряжения – $\sigma_z = 1,4$ МПа, разрушающие напряжения при изгибе – $\sigma_{zg} = 100,0$ МПа, модуль упругости при изгибе – $E = 3,70$ ГПа и теплостойкость (по Мартенсу) – $T = 343$ К.

Ключевые слова: нанокompозитный материал, химический состав элементов, физико-химический процесс, структура излома.

УДК 667.64:678.026

Investigation of the properties and structure of epoxy nanocomposite materials / A.V. Buketov, O.O. Sapronov, V.M. Yatsyuk

The method of IR, NMR spectrum, renthenofluorystsentnoho and quantitative chemical analysis investigated the composition of chemical elements in nanodispersed fillers NNSK: К – 47,332 %, Са – 37,909 %, Cl – 5,518 %, Fe – 3,749 %, Mn – 3,214 %, Sr – 1,167 %, Br – 0,596 %, Rb – 0,328 %, Zn – 0,189 %, CaCO₃ – 47,46 %, C – 11,27 %, K₂CO₃ – 37,97 %, KCl – 3,29 %. The optimum content of nanofiller, which is $q = 0,050$ mas. ch. 100 mas. ch. oligomer ED–20, thus obtained adhesive, physical, mechanical and thermal properties are: adhesive strength in the separation $\sigma_a = 76,6$ МПа, adhesive strength in shear – $\tau = 15,0$ МПа, residual stresses – $\sigma_z = 1,4$ МПа, tensions while bending – $\sigma_{zg} = 100,0$ МПа, resiliency module – $E = 3,70$ GPa and heat resistance (according to Martens) – $T = 343$ K.

Keywords: nanocomposite material, the chemical composition of elements, physical-chemical process, the structure breaking.