

**Петро Стухляк, Віталій Карташов**

**ЗАСТОСУВАННЯ МАГНІТНИХ СИЛОВИХ ПОЛІВ ДЛЯ РЕГУЛЮВАННЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ЕПОКСИДНІЙ ОСНОВІ**

*Досліджено вплив обробки полімерних композитів змінним магнітним полем на їх фізико-механічні та експлуатаційні характеристики. Встановлено, що застосування магнітного оброблення забезпечує орієнтацію компонентів у композиції. Така орієнтація залишається і після формування композиції у виробі. Досліджено вплив наповнювачів різної дисперсності, фізичної та хімічної природи на фізико-механічні властивості модифікованих змінним магнітним полем епоксикомпозитів. Запропоновано режими магнітного оброблення для покращення наведених фізико-механічних характеристик.*

**Ключові слова:** епоксидний олігомер, поліетиленполіамін, композитний матеріал, модифікація, твердник, дисперсний наповнювач.

На даному етапі розвитку сучасна промисловість ставить широкий комплекс вимог до нових композитних матеріалів. При використанні традиційних технологій не забезпечується вирішення поставлених задач у повній мірі. Перспективним у даному напрямку досліджень є розроблення та застосування полімерних композицій, зокрема на епоксидній основі. Для підвищення експлуатаційних характеристик виробів, виготовлених із епоксидних композитів, широко застосовують модифікацію зовнішніми силовими полями, а саме магнітним обробленням. Тому важливе значення має дослідження фізико-хімічних процесів, що відбуваються при зшиванні матеріалу під впливом магнітного поля та врахування впливу різноманітних зовнішніх чинників. Це дасть можливість оцінити увесь

спектр властивостей модифікованих магнітним обробленням композитних матеріалів, та прогнозовано формувати матеріали із наперед заданими характеристиками.

У наш час регулювання міжфазних процесів здійснюють шляхом введення в олігомерну матрицю наповнювачів різної дисперсності та фізико-хімічної природи, регулюванням температурно-часових параметрів формування та застосуванням оброблення зовнішніми силовими полями, а саме змінним магнітним полем. Магнітне оброблення є перспективним методом модифікації епоксидних композицій завдяки доступності, низькій вартості та можливості регулювання параметрів оброблення у широких межах. У зв'язку з цим, важливим є встановлення закономірностей впливу оброблення змінним магнітним полем на процеси структуроутворення матриці і, як наслідок, на властивості матеріалів, у тому числі й експлуатаційні.

Одним із способів регулювання структури полімер-композитних матеріалів є оброблення композицій зовнішніми фізичними полями, а саме змінним магнітним полем (ЗМП). Застосування даного методу модифікування дає змогу змінювати як надмолекулярну структуру, густину, так і термомеханічні властивості епоксикомпозитних матеріалів [1, 2]. Доведено, що вплив ЗМП на характеристики епоксикомпозитів більш ефективний при використанні феромагнітних наповнювачів завдяки більшому значенню магнітної сприйнятності середовища (табл. 1).

Однак, на нашу думку, недостатньо уваги, на сьогоднішній день, приділено питанням дослідження впливу способів магнітного оброблення на експлуатаційні властивості оброблених епоксикомпозитів. Для дослідження цього питання використали два способи оброблення композицій ЗМП: попереднє оброблення (до введення твердника) та оброблення у процесі зшивання матеріалу (після введення твердника) при формуванні зразків для досліджень.

Попереднє магнітне оброблення полягає у тому, що компоненти матеріалу обробляють на протязі заданого часу окремо, або після суміщення зв'язувача та наповнювача. Протягом магнітного оброблення

як окремі складові, так і композиція в цілому, набувають орієнтаційної поляризації, нагріваються вихровими струмами до певної температури, залежно від параметрів електромагнітного поля. Після припинення дії поля епоксидна композиція, що є полярним діелектриком, зберігає певний час орієнтацію компонентів суміші. Проте вплив теплового поля намагається ізотропно розмістити по усіх напрямках дипольні моменти окремих молекул. Тому наступним етапом є охолодження складових або суміші до кімнатної температури  $295 \pm 2$  К, при якій компоненти з епоксидної матриці та наповнювача суміщають із твердником ПЕПА гідродинамічним способом, а далі проводять формування виробу, чи наносять композицію на основу у якості покриття. У даній роботі не досліджували оброблення фізичними полями окремих складових полімерних композицій, тому надалі розглядаємо в якості об'єкту магнітного оброблення виключно суміш матриці з наповнювачем, або композицію з твердником. За період оброблення електромагнітним полем спостерігали орієнтацію макромолекул та надмолекулярних утворень епоксидного олігомера, які є диполями з фізичної точки зору, вздовж силових ліній магнітного поля. У випадку, коли введений у матрицю наповнювач є феромагнітної природи, відбувається збільшення магнітного моменту феромагнітних частинок, оскільки намагніченість у феромагнетиках під впливом зовнішнього магнітного поля зростає стрибкоподібно. Внаслідок цього відбувається взаємодія макромолекул та надмолекулярних утворень із магнітним полем навколо дисперсних феромагнітних частинок, що забезпечує формування навколо них поверхневих шарів із високим ступенем орієнтації та значною протяжністю. Проте після введення твердника в оброблену композицію спостерігали підвищення температури при формуванні, що супроводжується більш інтенсивними структурними процесами у матеріалі. Встановлено, що такий матеріал лише частково зберігає орієнтований стан після зшивання.

Для подолання цієї проблеми потрібно затверджувати матеріал безпосередньо у магнітному полі, щоб макромолекули та частинки

наповнювача постійно перебували під впливом електромагнітного поля до того часу, поки макромолекули зв'язувача не втратять рухливість, тобто до моменту повного зшивання матеріалу. Проте оброблення епоксидних композицій змінним магнітним полем в процесі зшивання матеріалу є ускладненим, особливо при використанні твердників холодного тверднення (ПЕПА). Це пов'язано, по-перше із підвищенням температури середовища в зоні оброблення, а по-друге із необхідністю розташування всього виробу в ній. Оскільки епоксидна матриця є діелектриком по своїй фізичній природі, для забезпечення структурної орієнтації матеріалу на її основі необхідне магнітне поле значної напруженості, величину якої можна визначити виключно дослідним шляхом. Слід зауважити, що у будь-якому випадку при створенні ЗМП присутні втрати, що призводять до перетворення енергії магнітного поля в теплову, що підвищує температуру в зоні оброблення. Крім того, додатковий нагрів відбувається вихровими струмами при застосуванні феромагнітних наповнювачів. Експериментально встановлено, що у випадку оброблення електромагнітним полем на попередній стадії температура композиції зростає, але при введенні твердника композицію охолоджували до кімнатних температур. Тому при такій обробці нагрів практично не впливає на кінцеві експлуатаційні властивості отриманого матеріалу. При зшиванні матеріалу в ЗМП нагрів композиції є небажаним, оскільки підвищення температури призводить до пришвидшення проходження хімічних реакцій, що зумовлює суттєве прискорення процесу тверднення матеріалу. У даному випадку час живучості композиції різко знижується. Крім того, композити при зменшенні тривалості тверднення характеризуються зростанням залишкових напружень, що негативно відображається на експлуатаційних властивостях матеріалу. Слід зауважити, що при збільшенні температури композиції вище  $t = 353..363 \text{ K}$  спостерігали спінення композиції, що призводило до утворення дефектів та пустот у матеріалі, які негативно впливають на міцнісні характеристики отриманого композиту.

Як бачимо, кожен із методів оброблення ЗМП епоксидних композицій має свої переваги та недоліки, тому, щоб встановити, який метод є оптимальним для отримання максимальних міцнісних характеристик матеріалу, проводили випробування композитів, оброблених ЗМП різними методами, на ударну в'язкість. Припускали, що структура із орієнтованим станом матеріалу буде мати максимальних вплив саме на міцність матеріалу при ударі, прикладеному в перпендикулярному напрямку до зорієнтованих ланцюгів макромолекул та частинок наповнювачів. У якості об'єкта дослідження вибрали композити із епоксидної матриці (без наповнювачів) та композити із феромагнітним наповнювачем (ферит марки 1500НМ3) в концентрації 30 мас.ч. наповнювача на 100 мас.ч. зв'язувача (тут і далі по тексту концентрація наповнювача приведена у масових частках на 100 мас.ч. зв'язувача) оскільки відомо, що така концентрація наповнювача є оптимальною для досягнення максимальних міцнісних характеристик отриманого матеріалу [3] (рис.1).

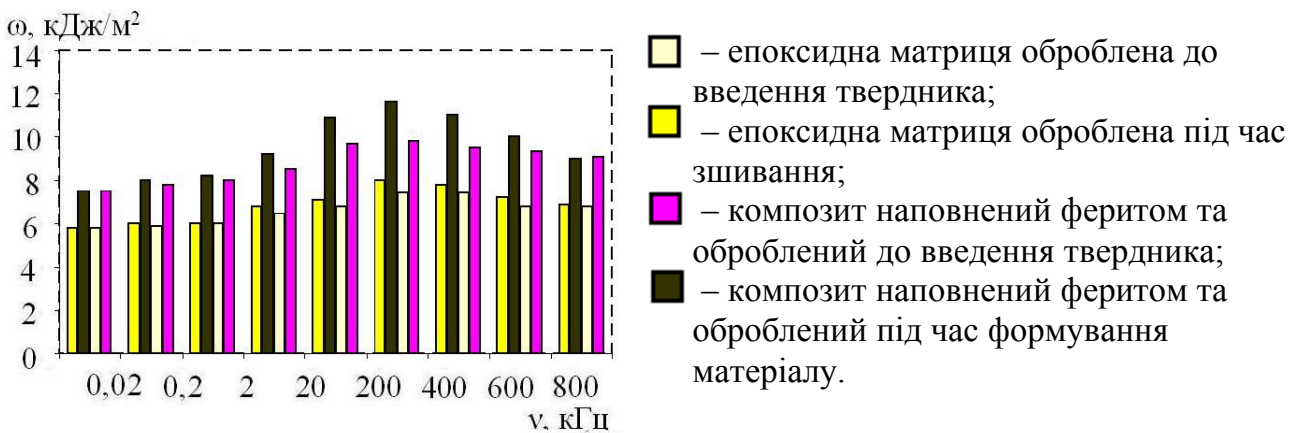


Рисунок 1. Залежність ударної в'язкості епоксикомпозитів від частоти змінного магнітного поля.

Встановлено, що застосування попереднього оброблення ЗМП епоксидної матриці призводить до зростання ударної в'язкості ( $\omega$ ) в середньому на 27 %, а композиції, наповненої феритом, на 30 %. Так для не модифікованого композиту із епоксидної матриці без наповнювачів  $\omega$  становить 5,8 кДж/м<sup>2</sup>, що добре узгоджується із роботами [4, 5]. При попередньому обробленні епоксидної матриці протягом 30 хв ЗМП

частотою  $\nu = 20 \dots 200$  кГц ударна в'язкість зростає до  $\omega = 7,4$  кДж/м<sup>2</sup>, що можна пояснити як орієнтацією макромолекул та надмолекулярних утворень, так і підвищенням ступеня зшивання матеріалу. Попереднє оброблення ЗМП композицій, наповнених феритом, забезпечує підвищення  $\omega$  на 30 %, з  $\omega = 7,5$  кДж/м<sup>2</sup> до  $\omega = 9,8$  кДж/м<sup>2</sup>. Можна стверджувати, що ЗМП також має вплив на некомпенсований магнітний момент частинок фериту. Проте, оскільки після попереднього оброблення ЗМП відбувається суміщення композиції із твердником, частинки наповнювача розміщуються в об'ємі матеріалу хаотично. Припускали, що збільшення  $\omega$  для композитів із феромагнітним наповнювачем, порівняно з композитами на основі лише епоксидної матриці, відбувається через збільшення магнітного моменту феромагнітних частинок. Це сприяє покращенню взаємодії макромолекул олігомера із дисперсними частинками наповнювача.

Особливий інтерес становить поведінка значень  $\omega$  для композитів, що зшивали безпосередньо у ЗМП. Для композитів на основі лише епоксидної матриці без наповнювача, спостерігали зростання значень  $\omega$  на 38 % із  $\omega = 5,8$  кДж/м<sup>2</sup> до  $\omega = 8$  кДж/м<sup>2</sup>. Аналогічні тенденції спостерігали для зшитих у ЗМП композитів, наповнених феритом. Збільшення ударної в'язкості для таких композитів спостерігали в 1,55 рази відповідно з  $\omega = 7,5$  кДж/м<sup>2</sup> до  $\omega = 11,61$  кДж/м<sup>2</sup>. Тобто можна стверджувати, що зшивання епоксидних композицій безпосередньо у ЗМП є ефективнішою модифікацією для отримання кращих експлуатаційних властивостей композитного матеріалу. В загальному механізм орієнтації компонентів матриці при структуроутворенні при зшиванні композиту в ЗМП відбувається наступним чином. Глобули макромолекул можна представити у вигляді доменів, котрі на початкових станах досить рухливі й орієнтуються вздовж силових ліній поля. Проте поступово матеріал зшивається і домени втрачають рухливість, залишаючись у зорієнтованому положенні. Після припинення дії зовнішнього намагнічуючого поля такий матеріал короткочасно володіє магнетоелектретними властивостями. Далі відбувається процес релаксації,

коли поляризований неврівноважений стан переходить в неполяризований рівноважний, тобто вихідний. А гетерозаряд переходить в гомозаряд, тобто заряд поверхні діелектрика [6]. Це має вагомий вплив на адгезійні властивості такого матеріалу.

Встановлено, що для всіх композицій максимум значень  $\omega$  спостерігали при частоті  $\nu = 20 \dots 200$  кГц. Очевидно, що при частоті менше 20 Гц ЗМП не проявляє суттєвого впливу на міцнісні характеристики композитів. Можна припустити, що це пов'язано із значними втратами на низьких частотах в соленоїді пристрою для оброблення зразків ЗМП. Характерно, що при збільшенні частоти ЗМП вище  $\nu = 300$  кГц спостерігали поступове зниження значень  $\omega$ . Припускали, що це пов'язано із зменшенням значень магнітної індукції, як основної силової характеристики ЗМП, при збільшенні частоти.

Аналіз результатів експериментальних досліджень показує, що підвищення міцнісних показників характерне як для композитів, зшитих безпосередньо у змінному магнітному полі, так і для композитів, що підлягали попередньому обробленню ЗМП, що добре узгоджується з роботами [7, 5, 8]. Оскільки в композитах, котрі оброблялись ЗМП на попередній стадії, орієнтація структурних елементів матеріалу частково втрачається через тепловий рух при екзотермічній реакції полімеризації після введення твердника, то можна припустити, що на зростання міцнісних характеристик має вплив не тільки орієнтація макромолекул та частинок наповнювача вздовж силових ліній ЗМП, а й інші процеси, а саме – підвищення степеня зшивання матеріалу внаслідок інтенсифікації процесів зшивання у поверхневих шарах матриці через взаємодію магнітного поля феромагнітного наповнювача та дипольного моменту полярних макромолекул епоксидної смоли. З метою перевірки такого припущення проводили експериментальні дослідження степеня зшивання від часу оброблення ЗМП визначенням вмісту гель-фракції у матеріалі методом Сокслета (рис. 2).

Відомо, що вміст гель-фракції у епоксидній матриці становить  $G = 95 \%$  [9,7]. Введення в матрицю 30 мас.ч. дрібнодисперсного

наповнювача марки ферит призводить до збільшення вмісту гель-фракції на 1,5 % ( $G = 96,5$  %). На першому етапі проводили дослідження вмісту гель-фракції у композитах, що підлягали попередньому обробленню ЗМП. Встановлено, що найвищий вміст гель-фракції характерний для таких композитів, котрі піддавали дії змінного магнітного поля протягом  $t = (3,3-4,2) \cdot 10^3$  с. При цьому вміст гель-фракції підвищився на 1,2 % ( $G = 97,7$  %).

На другому етапі проводили дослідження вмісту гель-фракції у композитів з аналогічним наповнювачем, котрі зшивали у ЗМП (рис. 2).

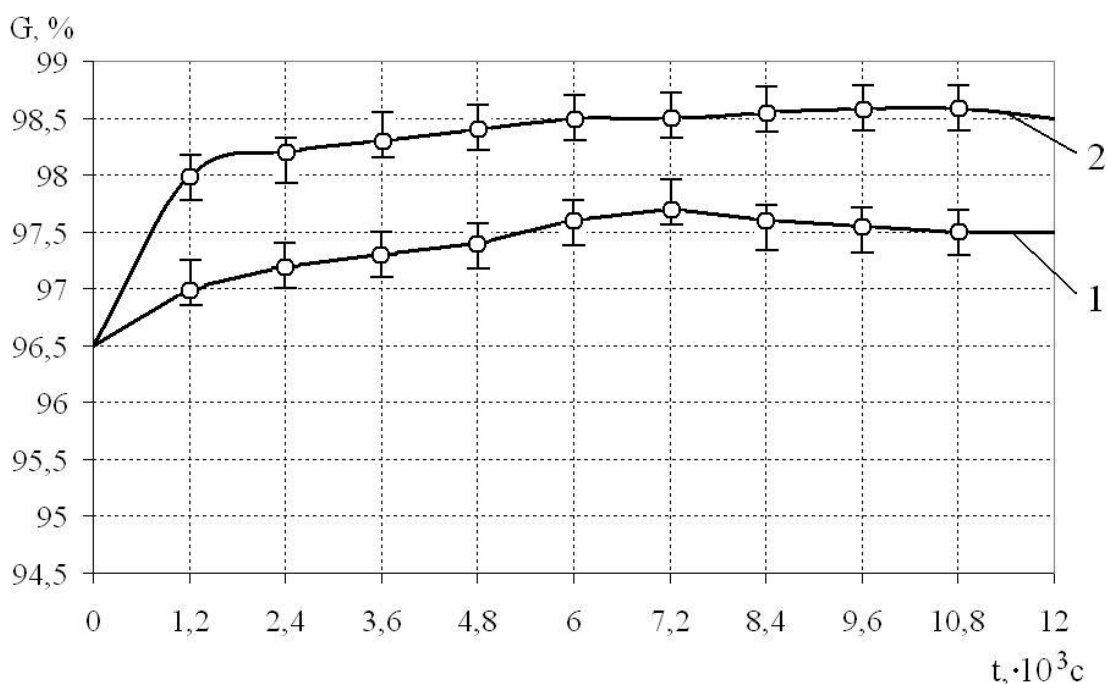


Рисунок 2. Залежність вмісту гель-фракції у зв'язувачі з феритовим наповнювачем від часу оброблення змінним магнітним полем: 1 – на попередній стадії (до введення твердника); 2 – у процесі зшивання.

Встановлено, що найвищий вміст гель-фракції для таких композитів досягається при обробленні змінним магнітним полем протягом  $t = (9-10,8) \cdot 10^3$  с. При цьому вміст гель-фракції зростає на 2,2 % ( $G = 98,7$  %). Як бачимо, оброблення композицій таким полем у процесі зшивання дозволяє отримати вищі показники вмісту гель-фракції порівняно із попереднім обробленням ЗМП. Експериментально встановлено (рис. 3), що для досягнення максимального значення вмісту гель-фракції потрібно обробляти епоксидну композицію в 2,6 рази довше, тривалістю біля  $(9,6-10,8) \cdot 10^3$  с. Це можна пояснити тим, що при зшиванні композиції в ЗМП



макромолекули та надмолекулярні утворення поступово втрачають рухливість. Аналізуючи отримані результати можна стверджувати, що оброблення змінним магнітним полем в процесі зшивання епоксидних композицій на протязі  $t = (9-10,8) \cdot 10^3$  с забезпечує кращі умови для отримання матеріалу із вищою степінню зшивання. Очевидно оброблення ЗМП при таких режимах є оптимальним для формування матеріалу з найвищим степінем зшивання.

Для підтвердження впливу обробки ЗМП на процес зшивання епоксидного зв'язувача проводили ІЧ-спектральний аналіз зразків КМ (рис. 3). Із усього набору хвильових чисел область частот  $800 \div 900$  та  $1200 \div 1300 \text{ см}^{-1}$  становить особливий інтерес, оскільки цим частотам відповідають валентні коливання груп епоксидного циклу олігомера та валентні коливання СО груп у епоксидній групі.

У зразків КМ, затверджених у ЗМП (рис. 3, крива в) спостерігали зміщення піку пропускання в область менших хвильових чисел на  $2 \div 15 \text{ см}^{-1}$  в порівнянні із матеріалом, затвердженому за нормальних умов (рис. 3, крива а) при температурі  $T = 293\text{K}$ . Збільшення інтенсивності піку пропускання на ІЧ-спектрах поглинання свідчить про зміну структурних перетворень у матеріалі зв'язувача. При дії ЗМП на епоксидний олігомери у процесі структуроутворення, знижується відносний коефіцієнт пропускання  $\Delta$ . Доведено, що це пов'язано зі збільшенням щільності низькомолекулярної області композиту, що призводить до підвищення його міцності.

На нашу думку, механізм дії ЗМП на структуру КМ полягає в активації дипольно-групової поляризації і, як результат, в зміні його топологічної структури, яка характеризує розподіл агломератів, їх густину. Зниження дефектності структури низькомолекулярної фракції і збільшення розмірів сіткових агломератів в структурі затвердженого матеріалу призводить до підвищення його міцності внаслідок збільшення ступеня зшивання матеріалу.

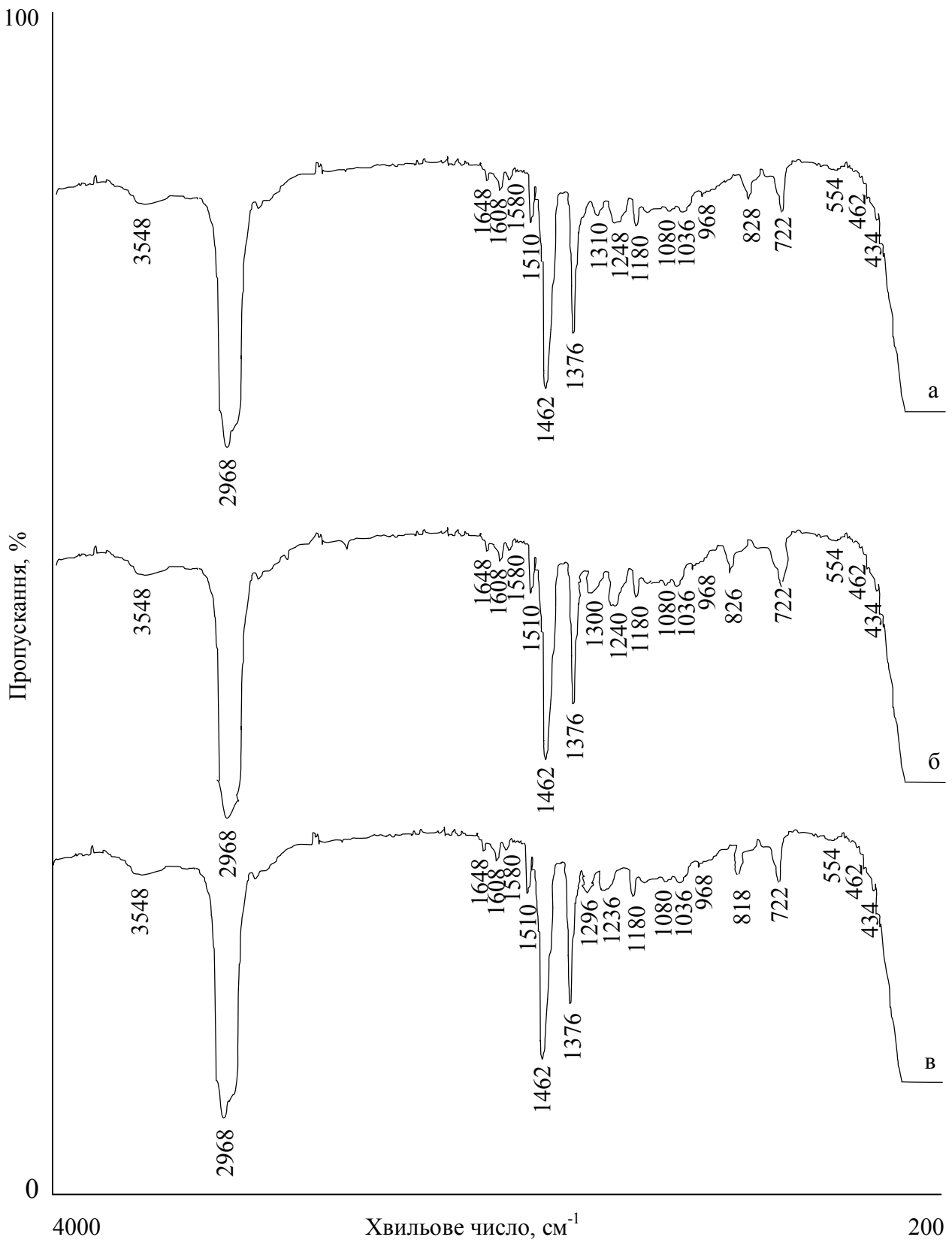


Рисунок 3. ІЧ-спектри поглинання епоксидної матриці при різних режимах обробки змінним магнітним полем: а – матриця, затверджена без обробки; б – матриця, при попередній обробці змінним магнітним полем; в – матриця, затверджена при дії змінного магнітного поля.

Такий ефект, на нашу думку, можна пояснити також і зниженням енергетичного бар'єру реакції затвердження олігомеру, за рахунок крутильних коливань дипольних молекул олігомера ЕД-20 і поліамінів (ПЕПА) електричним вектором електромагнітного поля, що створює додаткові умови для зшивання макромолекул.

**Висновки.** Доведено, що при зшиванні епоксидних композицій в змінному магнітному полі виникає орієнтований стан у структурі матеріалу та підвищується степінь зшивання. Вплив такої обробки на структуру матеріалу додатково підтверджено ІЧ-спектральним аналізом. Обґрунтовано доцільність застосування магнітного оброблення при зшиванні матеріалу, порівняно із обробленням на попередній стадії (до введення твердника). При цьому при обробці на попередній стадії спостерігали підвищення значення ударної в'язкості з  $\omega = 7,5$  кДж/м<sup>2</sup> до  $\omega = 11,61$  кДж/м<sup>2</sup>, а при обробці в процесі зшивання з  $\omega = 7,5$  кДж/м<sup>2</sup> до  $\omega = 9,8$  кДж/м<sup>2</sup>. При цьому оптимальна частота змінного магнітного поля становила  $\nu = 100 \dots 200$  кГц.

### Література

1. Полимерные композиционные материалы: Структура, свойства, технология: Учебное пособие / Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др.; Под общ. ред. А.А.Берлина. – М. : Профессия, 2008. – 557 с.
2. Крыжановский В.К. Технология полимерных материалов / Крыжановский В. К. – С-Пб. : Профессия, 2008. – 544 с.
3. Fortelny I., Zivny I. Theoretical description of steady droplet size in polymer blends containing a compatibilizer // Polymer. – 2000. – V.41. – P. 6865–6897.
4. Луцейкин Г. А. Полимерные электреты / Луцейкин Г.А. – (2-е изд., перераб. и доп.) – М. : Химия, 1984. – 183 с.
5. Кальба Є.М. Регулювання структури і властивостей полімеркомпозиційних зносо- та корозійностійких покриттів магнітною обробкою / Кальба Є.М., Букетов А.В. // Фізико-хімія конденсованих структурно-неоднорідних систем: матеріали III Всеукраїнської наукової

конференції “Функціональна та професійна підготовка фахівців з фізики”. – Ч.ІІ. – К. : НПУ. – 1998. – С.104–107.

6. Букетов А.В. Вплив магнітної природи наповнювачів на реологічні властивості полімеркомпозиційних корозійностійких покриттів // *Машинознавство*. – 1999. – № 4. – С.61–62.

7. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах / Липатов Ю.С. – К. : Наукова Думка, 1980. – 260 с.

8. Середюк В.А. Синтез полімерного апретуючого покриття на поверхні  $Al(OH)_3$  і  $BaSO_4$  методом радикальної полімеризації у водній фазі / В.А. Середюк, В.С. Токарев, С.А. Воронов // *Доп. НАН України*. – 2000. – № 7. – С. 156-160.

9. Зубов П.И. Структура и свойства полимерных покрытий / Зубов П.И., Сухарева Л.А. – М. : Химия, 1982. – 256 с.

**Petro Stuhlyak, Vitaliy Kartashov**

**APPLICATION OF MAGNETIC FORCE FIELDS FOR REGULATION  
OF PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY –  
BASED POLYMER COMPOSITES**

*Effect of the alternating magnetic field treatment on the physical, mechanical and performance characteristics of epoxycomposites has been investigated. The use of magnetic treatment has been found to provide ordering of components in the composition. This ordering remains after formation of the product out of the composition. The influence of different dispersion, physical and chemical nature of fillers on the physical-mechanical properties of epoxycomposites, modified by alternating magnetic field has been investigated. Magnetic treatment regimes have been proposed to improve the physical and mechanical properties.*

**Key words:** epoxy oligomer, polyethylene polyamine, composite material, modification, particulate filler, hardener, disperse filler.