

**І.Добротвор<sup>1</sup>, канд. фіз.-мат. наук; П.Стухляк<sup>1</sup>, докт. техн. наук;  
А.Букетов<sup>1</sup>, докт. техн. наук; І.Грубий<sup>2</sup>; В.Коробчук<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя*  
<sup>2</sup>*Науково-дослідний експертно-криміналістичний центр при УМВС України  
у Тернопільській області*

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПРИРОДИ НАПОВНЮВАЧІВ І МАГНІТНОГО ОБРОБЛЕННЯ НА МЕХАНІЗМ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ**

*У роботі досліджено вплив фізичної природи наповнювачів і магнітного оброблення на адгезійну, когезійну міцність і модуль пружності епоксидних композитних матеріалів та захисних покриттів на їх основі. Запропоновано механізм керування структуроутворенням у зв'язувачі, що дозволить ціленаправлено керувати властивостями матеріалів за умови прогнозованого введення у епоксидний олігомер феромагнітного наповнювача і магнітного оброблення композицій до введення твердника. Доведено, що таке попереднє оброблення забезпечує керування параметрами зовнішніх поверхневих шарів навколо часток наповнювача, які зумовлюють поліпшення властивостей епоксикомпозитів.*

**I.Dobrotvor, P.Stuhlyak, A.Buketov, I.Grubiyy, V.Korobchuk**

## **INFLUENCE OF INFLUENCING FILLER NATURE AND MAGNETIC TREATMENT ON MECHANISM STRUCTURE CREATION AND PROPERTIES OF EPOXYCOMPOSITES**

*In work it is explored influence of filler physical nature and magnetic treatment on adhesion, cohesion durability and module of resiliency epoxycomposite materials and sheeting on their basis. Shown the method of management by the structure creation mechanism of materials and, as a result, their mechanical properties on the way to the forecast add to epoxycomposite ferromagnetic fillers at optimum maintenance and magnetic treatment of compositions before add hardener. It is proved, that previous treatment provides the forecast management by the parameters of external superficial layers round the particles of fillers, which predetermine the improvement properties of epoxycomposites.*

### **Умовні позначення**

КМ – композитний матеріал;  
ЗПШ – зовнішні поверхневі шари;  
МО – магнітне оброблення;  
 $\sigma_p$  – адгезійна міцність, МПа;  
 $\sigma_{к_0}$  – когезійна міцність, МПа;  
 $E_n$  – модуль пружності при згинанні ГПа.

**Вступ.** Розвиток сучасної промисловості вимагає, в першу чергу, створення нових металозберігаючих технологій. Одним з напрямків вирішення цієї проблеми є розробка нових та поліпшення властивостей вже існуючих захисних покриттів, у тому числі і на основі епоксиполімерних композитів [1-3]. Такі матеріали у вигляді покриттів можуть наноситися без використання спеціального обладнання на деталі з поверхнями складного профілю практично без зміни технології їх виготовлення. Такі композити мають в основі епоксидіановий олігомер і твердник поліетиленполіамін. Для підвищення експлуатаційних характеристик композитних матеріалів (КМ) вводять дисперсні наповнювачі різної фізичної природи.

При цьому відомі на сьогодні підходи до створення епоксикомпозитів розглядають, в основному, як зміну температурно-часових параметрів їх формування, оптимізацію вмісту наповнювачів та вплив цих факторів на фізико-механічні

властивості матеріалів. Вплив енергетичних полів, у тому числі постійного магнітного поля, на формування епоксикомпозитів практично не досліджували, хоча встановлено, що їх застосування приводить до позитивних результатів [3]. Тому розробка цього напрямку дослідження полімерних матеріалів є актуальною і складає предмет даної роботи.

**Мета роботи** – встановити основні закономірності впливу оброблення композицій постійним магнітним полем на експлуатаційні характеристики епоксикомпозитних матеріалів.

**Матеріали і методика досліджень.** Об'єктом дослідження вибрано полімеркомпозитні матеріали на основі епоксидіанового олігомера марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується високою адгезійною та когезійною міцністю, незначною усадкою і технологічністю при нанесенні на довговимірні поверхні складного профілю, розвинутою сировинною базою [4]. Враховуючи великі габаритні розміри і масу, складний профіль поверхні типових деталей машин і механізмів, а також умови нанесення покриттів для зшивання епоксидних композицій використано твердник ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє затверджувати композити при кімнатних температурах. З метою вивчення впливу магнітних властивостей дисперсних наповнювачів на властивості епоксикомпозитів як наповнювачі вибрано порошки з дисперсністю від 5-20 до 63мкм різної фізичної природи. Це, зокрема: цемент (діамагнетик); оксид міді (парамагнетик); коричневий шлам (КШ), ферит (феромагнетики).

Затверджували КМ за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримка протягом 2год при температурі  $T=293\pm 2\text{K}$ ; нагрівання зі швидкістю 3град/хв до температури  $T=443\text{K}$  і витримка протягом 2,0год; повільне охолодження до температури  $T=293 \pm 2\text{K}$  [4]. З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували протягом 60год на повітрі при температурі  $T=293\pm 2\text{K}$ . Після гідродинамічного суміщення інгредієнтів композицій (до введення твердника) проводили їхнє оброблення у постійному магнітному полі.

З метою вивчення впливу постійного магнітного поля на властивості КМ та покриттів на їх основі спроектовано та виготовлено спеціальну установку, за допомогою якої обробляли як компоненти олігомерного зв'язувача, так і епоксидні композиції з різним вмістом дисперсного наповнювача (рис. 1).

Розроблена установка складається зі сталюого осердя 3, між обкладками якого поміщали досліджувану композицію 6. Для створення постійного магнітного поля в осерді є обмотка підмагнічування 5, яка під'єднана до блоку живлення 7 з блоком керування 8, за допомогою якого можна регулювати напругу на обмотці, що дозволяє змінювати напруженість магнітного поля в експериментально визначених оптимальних межах. Використання робочої обмотки створює модуляцію магнітного потоку, що забезпечує ефект підсилення впливу зовнішнього магнітного поля на зміну конформаційного набору макромолекул при обробленні композицій. Зазначимо, що обмотки виконані з двох частин, які з'єднані послідовно для підсилення магнітного потоку в осерді. Отже, за допомогою установки створюється модульоване постійне магнітне поле, а глибину і частоту модуляції задають додатковим генератором змінного струму 1 і підсилювачем потужності 2. Експериментально встановлено, що оптимальна частота струму, створюваного додатковим генератором 1 для модуляції магнітного потоку, становить 320Гц (у межах 20-1000Гц).

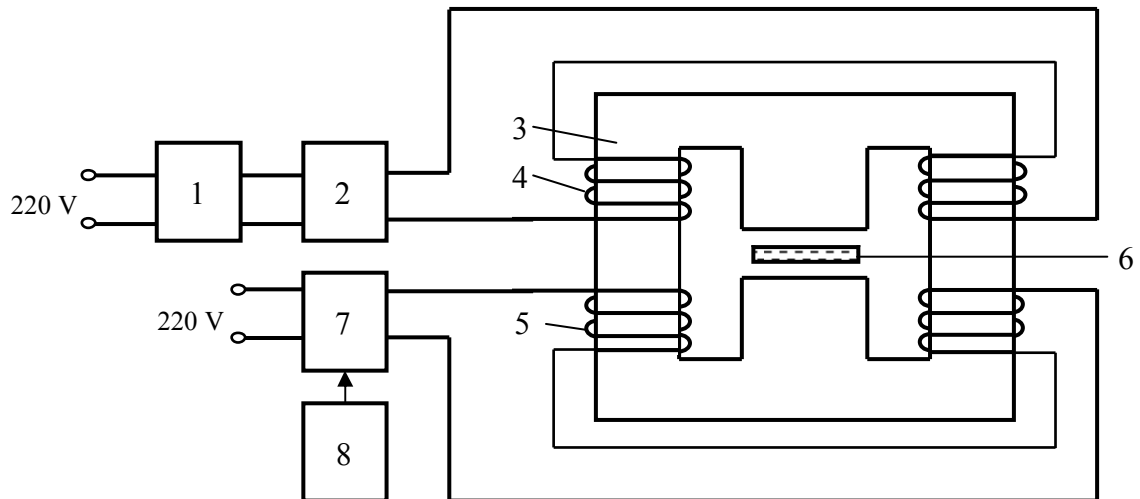


Рисунок 1 – Блок-схема установки для магнітного оброблення композицій:  
 1 – генератор змінного струму; 2 – підсилювач потужності; 3 – осердя магніту;  
 4 – робоча обмотка; 5 – обмотка підмагнічування; 6 – досліджувана композиція;  
 7 – блок живлення обмотки намагнічування; 8 – блок керування

Композиції обробляли до введення твердника протягом 5-7хв. Експериментально встановлено, що така тривалість оброблення є максимально ефективною для поліпшення ступеня зшивання зв'язувача у зовнішніх поверхневих шарах, а продовження часу модифікування композицій не приводить до суттєвого поліпшення експлуатаційних характеристик епоксикомполімерів [5]. Оптимальна напруженість магнітного поля, яку регулювали підсилювачем потужності, становила 500-530А/м. Збільшення напруженості магнітного поля не поліпшує властивості КМ [4].

При дослідженні адгезійних властивостей захисних покриттів до металевої поверхні вивчали вплив вмісту, магнітної та хімічної природи наповнювача в композиті на руйнівне напруження при рівномірному відриві згідно з ГОСТ 14760-69 шляхом вимірювання опору відриву клеєвих з'єднань сталених зразків на розривній машині Р-5 при швидкості навантаження 10Н/с. Вміст дисперсного наповнювача змінювали від 5 до 80мас.ч. на 100мас.ч. епоксидного зв'язувача.

Когезійну міцність і модуль пружності захисних покриттів при їх розтягуванні досліджували за методикою, що описана у працях [6, 7]. Для досліджень використано стандартний плоский зразок (ГОСТ 3248-81) зі сталі Ст.3, на який до половини довжини робочої частини з обох сторін основи симетрично наносили покриття. Зовнішні параметри зразка (основи), а також розміри нанесених покриттів були такими (рис. 2):

товщина:  $h_o=1,00\pm 0,01$ мм,  $h_n=0,40-0,45$ мм;

площа:  $S_o=9,8\pm 0,2$ мм<sup>2</sup>;  $S_n=2,0\pm 0,1$ мм<sup>2</sup>,

де індекси "о" і "п" означають, що характеристики відносяться до основи і покриття.

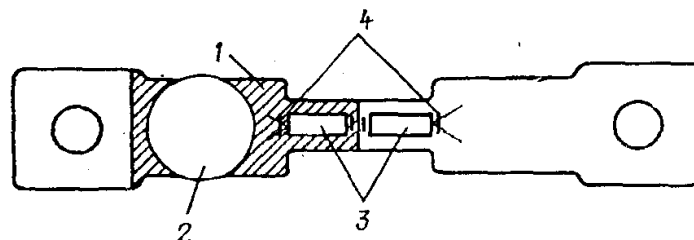


Рисунок 2 – Зразок для досліджень фізико-механічних властивостей матеріалу:  
 1 - покриття; 2 - датчик АЕ; 3 - тензодатчики; 4 - мітки для вимірювання деформації оптичним методом

Перед проведенням досліджень на один бік зразка наклеювали тензодатчики для визначення деформацій основи і покриття, а на другий наносили мітки для визначення

деформації оптичним методом після руйнування тензодатчиків. Для об'єктивної реєстрації стану зразка, тобто критичної деформації, використано явище акустичної емісії (АЕ). Датчик АЕ закріплювали на ділянці з покриттям у неробочій області зразка. Це забезпечує відсутність паразитного сигналу при видовженні зразка. Дослідження виконували на розривній машині FM-1000. Зразок навантажували ступінчасто, збільшуючи зовнішнє навантаження на 250 Н.

Ступінь зшивання композитів визначали за вмістом у зразку гель-золь-фракції з допомогою екстрактора Сокслета, що працює в автоматичному режимі [8]. Зразки для досліджень вибирали приблизно однакового об'єму та маси. При цьому маса наважки була в межах – 1,0-1,2г.

**Обговорення експериментальних результатів дослідження.** У роботі дослідження фізико-механічних властивостей КМ проводили у декілька послідовних етапів.

На попередньому етапі встановлено, що адгезійна міцність епоксидної матриці становить 39 МПа (рис. 3). Введення наповнювачів діа- та парамагнітної природи: цементу і оксиду міді, при оптимальному вмісті (20-50мас.ч. на 100мас.ч. зв'язувача) забезпечує зростання адгезійної міцності композитів на 15-22МПа залежно від природи дисперсного наповнювача. Збільшення вмісту наповнювачів не приводить до суттєвого зростання адгезії наповнених епоксикомпозитів.

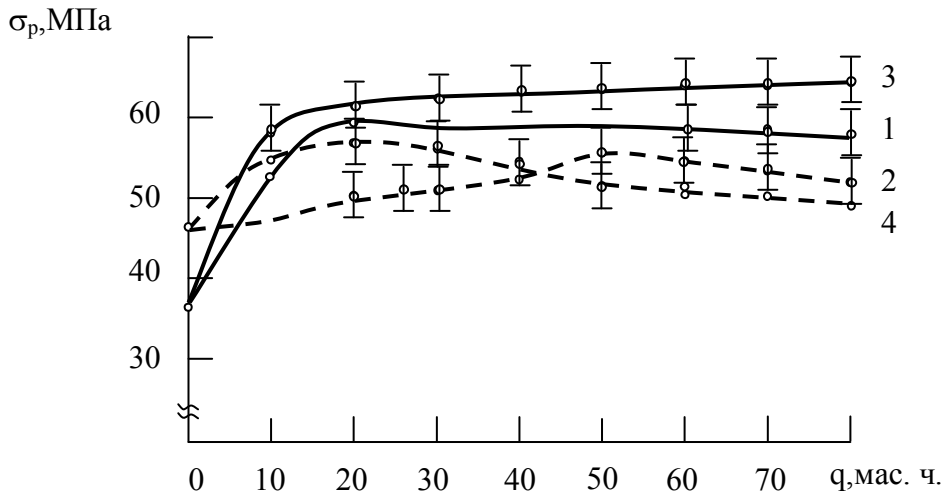


Рисунок 3 – Залежність адгезійної міцності КМ від вмісту наповнювачів на 100мас.ч. епоксидної смоли ЕД-20: 1,2 – цемент; 3,4 – оксид міді. Штриховою лінією позначено адгезійну міцність модифікованих магнітним полем КМ

Отримані результати можна пояснити зміною конформаційного набору макромолекул у зовнішніх поверхневих шарах (ЗПШ) навколо дисперсних часток наповнювача у матриці при введенні оптимальної кількості останнього в олігомер. Слід зазначити, що у ЗПШ матриці навколо наповнювача можуть формуватися кілька типів надмолекулярних структур макромолекул (міцелярні, складчасті, глобулярні), які, в основному, визначають властивості композитів.

При цьому введення оптимальної кількості наповнювача забезпечує інтенсивний перебіг фізико-хімічних процесів на межі поділу фаз “матриця – наповнювач”, що зумовлює формування ЗПШ значної товщини і протяжності. Доведено, що введення оптимального вмісту наповнювачів (до 50мас.ч. на 100мас.ч. зв'язувача) забезпечує утворення максимальної кількості фізичних і хімічних зв'язків між дисперсними частками та олігомером і між олігомером та субстратом, що зумовлює формування епоксикомпозитів з максимальними показниками адгезійної міцності. При цьому введення дисперсних часток понад 50мас.ч. на 100мас.ч. зв'язуючого з метою підвищення адгезійних властивостей КМ є не доцільним, позаяк надмірна кількість

дисперсних часток призводить до недостатнього їх змочування олігомером, що погіршує адгезійні характеристики КМ.

Водночас експериментально встановлено, що адгезійна міцність для полімерної матриці після магнітного оброблення (МО) епоксидної смоли становить 47МПа. Попереднє МО композицій, наповнених частками пара- та діаманітної природи, не призводить до суттєвої зміни адгезійної міцності захисних покриттів, причому у деяких випадках при наповненні КМ цементом і оксидом міді адгезійна міцність зі зростанням вмісту наповнювача понад 20мас.ч. на 100мас.ч. епоксидної смоли знижується (рис. 3). Навпаки, попереднє МО композицій, які містять дисперсні наповнювачі феромагнітної природи (ферит, КШ), забезпечує зростання адгезійної міцності на 18-24% порівняно з необробленими матеріалами при тому ж вмісті часток (30-50мас.ч. на 100мас.ч. епоксидного олігомера) (рис. 4).

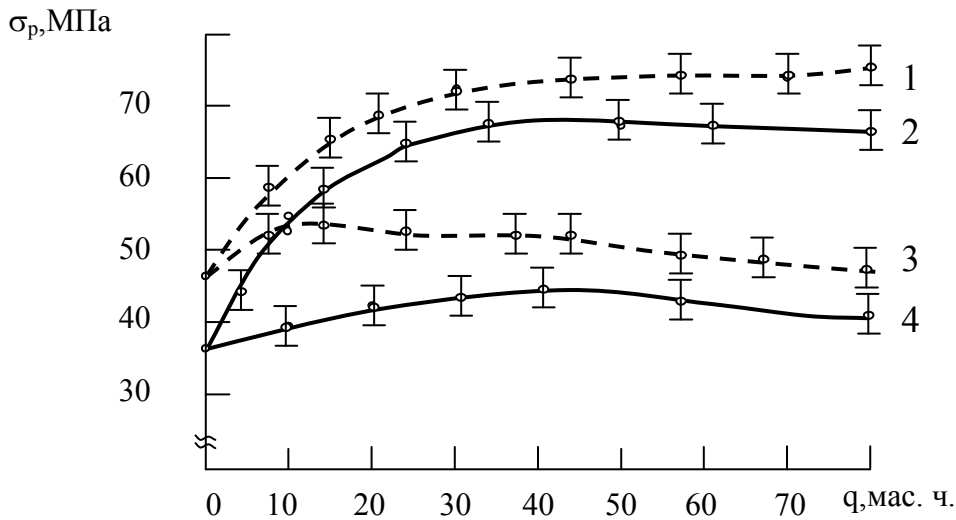


Рисунок 4 – Залежність адгезійної міцності КМ від вмісту наповнювачів на 100мас.ч. епоксидної смоли ЕД-20: 1,2 – ферит; 3,4 – КШ. Штриховою лінією позначено адгезійну міцність модифікованих магнітним полем КМ

Даний ефект можна пояснити тим, що дисперсні наповнювачі феромагнітної природи, порівняно з парамагнетиками і діаманетиками, мають значний магнітний момент [9]. Під впливом зовнішнього магнітного поля намагніченість у феромагнетиках зростає стрибкоподібно, що пояснюється збільшенням магнітного моменту феромагнітних часток. Підтверджено, що під час дії постійного магнітного поля дисперсні частки феромагнітної природи, які є у композиції, орієнтуються у напрямку вектора напруженості постійного магнітного поля, що свідчить про суттєве збільшення їх намагніченості (рис. 5).

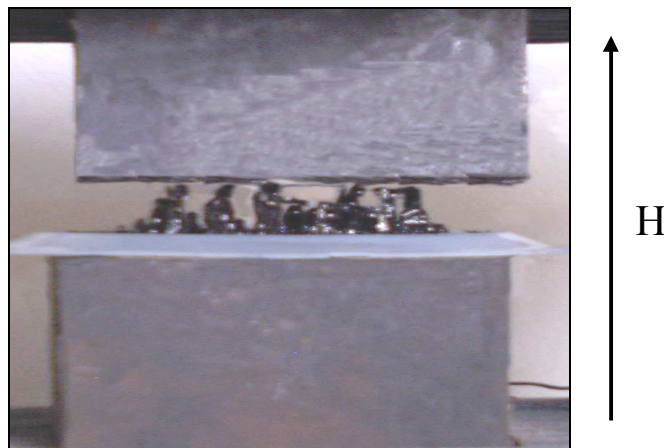


Рисунок 5 – Намагнічування дисперсних часток наповнювача у композиції у напрямку напруженості постійного магнітного поля

Враховуючи те, що макромолекули та надмолекулярні утворення епоксидного олігомера з фізичної точки зору є доменами, можна припустити наявність їхньої магнітної взаємодії з магнітним полем навколо дисперсних феромагнітних часток. Це забезпечує формування навколо дисперсних часток фериту та КШ зовнішніх поверхневих шарів з високим ступенем орієнтації та значною протяжністю, що зумовлює поліпшення адгезійних властивостей епоксикомпозитів (рис. 6).

З метою підтвердження достовірності отриманих результатів випробувань нами проведено дослідження вмісту гель-фракції у КМ, що містять наповнювачі різної магнітної природи. Встановлено, що вміст гель-фракції у епоксидній матриці становить 95%. Введення наповнювача у немодифікований олігомер забезпечує зростання вмісту гель-фракції КМ до 96-97%, а додаткове МО композицій з феромагнітними частками, на відміну від композицій з діа- та парамагнетиками, забезпечує підвищення вмісту гель-фракції у КМ до 98%. Це свідчить про активний вплив фізичної природи дисперсних часток і магнітного оброблення композицій на формування ЗПШ у матриці навколо наповнювача значної протяжності, що збільшує ступінь зшивання зв'язувача і підвищує експлуатаційні характеристики КМ.

На наступному етапі розроблені нами композиції після проведення магнітного оброблення досліджували як захисні покриття, нанесені на сталь Ст.3. Визначення модуля пружності та когезійної міцності таких захисних покриттів проводили за відомою методикою, що описана у працях авторів [6, 7]. При цьому встановлено, що оброблення композицій постійним магнітним полем забезпечує підвищення когезійної міцності покриттів, незалежно від природи наповнювача (рис. 6,а). Однак зазначимо, що найбільше зростає когезійна міцність після МО композицій, наповнених феромагнітним феритом (на 32%). Крім того, встановлено, що МО приводить до пластифікації матеріалу покриття. На це вказує зменшення модуля пружності при розтягуванні модифікованих магнітним полем захисних покриттів, порівняно з необробленими, незалежно від фізичної природи наповнювача (рис. 6,б).

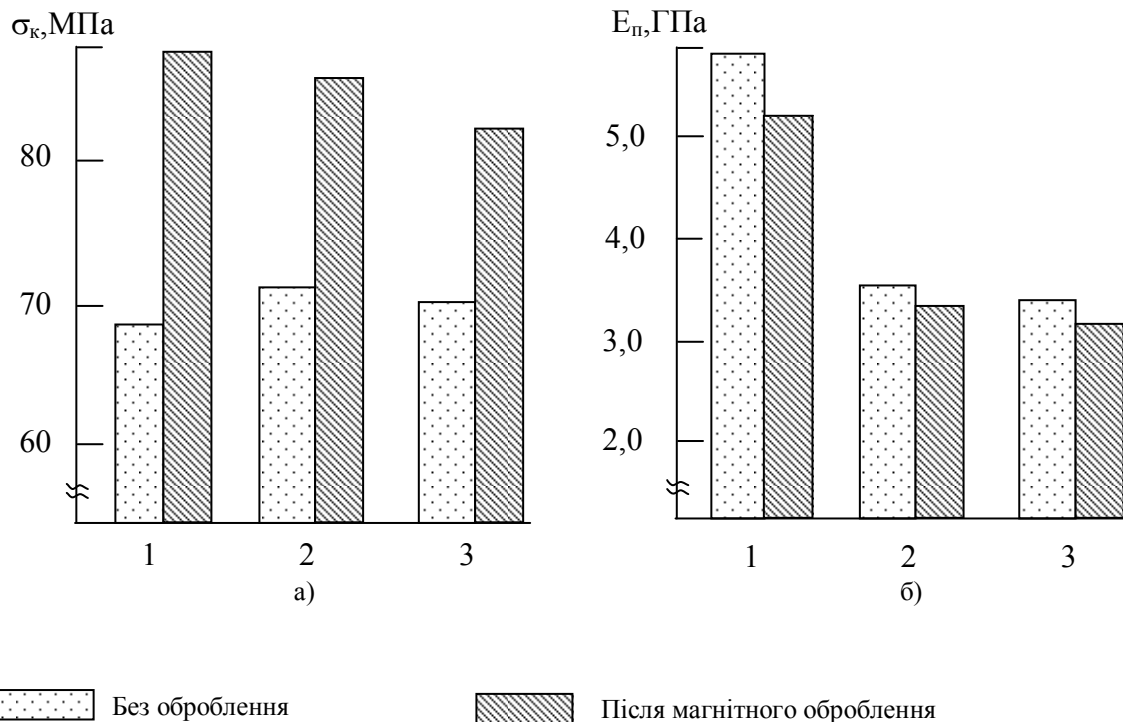


Рисунок 6 – Гістограми залежності когезійної міцності (а) і модуля пружності при розтягуванні (б) захисних покриттів від фізичної природи наповнювача і магнітного оброблення при вмісті 50мас.ч. наповнювача на 100мас.ч. епоксидної смоли: 1 - ферит; 2 – оксид міді; 3 – цемент

Поліпшення фізико-механічних властивостей епоксикомпозитів внаслідок магнітного оброблення можна пояснити тим, що у процесі модифікування епоксидних композицій постійним магнітним полем макромолекули епоксидної смоли, які можна представити у вигляді доменів, орієнтуються у напрямку вектора напруженості поля (рис.7). Крім того, одночасно відбувається намагнічування феромагнітного наповнювача, що забезпечує поліпшення фізичної взаємодії магнітного поля наповнювача і доменів макромолекул смоли. Це, у свою чергу, сприяє утворенню зовнішніх поверхневих шарів значного об'єму, порівняно з немодифікованими епоксикомпозитами, і, як наслідок, поліпшуються фізико-механічні властивості матеріалів.

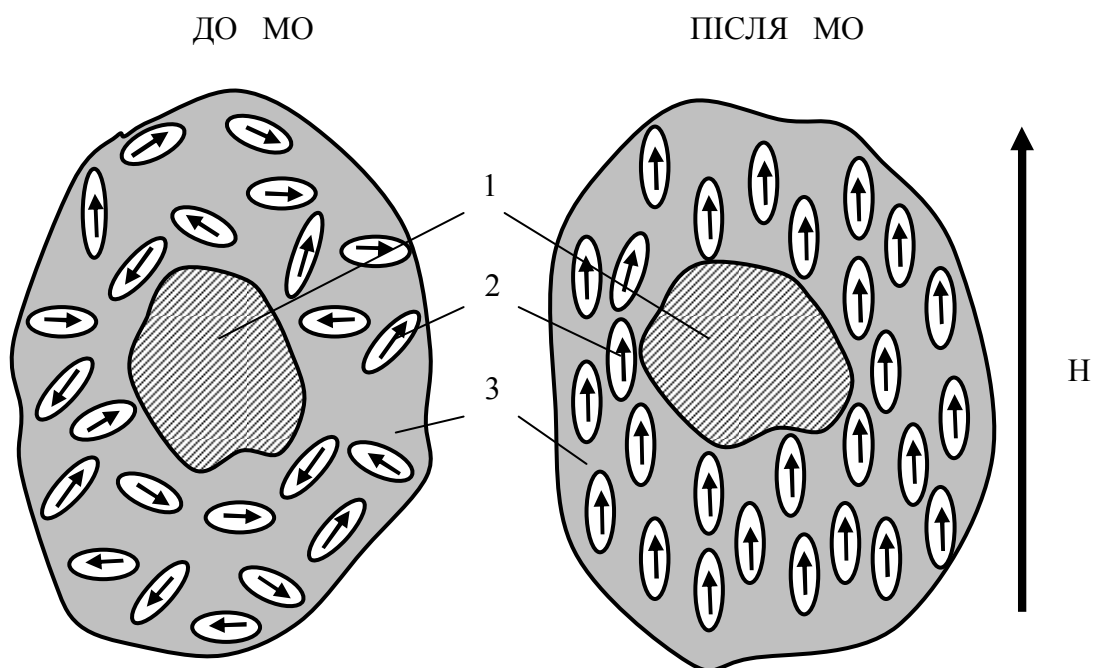


Рисунок 7 – Схема формування ЗПШ в результаті магнітного оброблення епоксидних композицій:  
1 - частка наповнювача; 2 - магнітні моменти доменів макромолекул; 3 - ЗПШ

**Висновки.** На основі проведених досліджень комплексної дії вибраних нами наповнювачів та магнітного оброблення епоксидних композицій запропоновано нові матеріали з поліпшеними фізико-механічними властивостями для конкретного цільового призначення як функціональних захисних покриттів. З метою поліпшення фізико-механічних властивостей матеріалів запропоновано вводити в епоксидний олігомер дисперсні частки феромагнітної природи при оптимальному вмісті з одночасним обробленням епоксидних композицій у постійному магнітному полі. Показано, що механізм поліпшення властивостей модифікованих матеріалів полягає в активації процесів фізичної взаємодії на межі поділу фаз “наповнювач – олігомер” при структуроутворенні композитів. Це зумовлює намагнічування феромагнітних часток і одночасно орієнтацію доменів макромолекул епоксидної смоли у напрямку напруженості постійного магнітного поля. Вказані явища забезпечують інтенсивну міжфазову взаємодію між макромолекулами епоксидіанового олігомера та активними центрами на поверхні наповнювача, внаслідок чого навколо поверхні дисперсних часток формуються зовнішні поверхневі шари з більшою товщиною і протяжністю, порівняно з необробленими матеріалами. Це, у свою чергу, приводить до поліпшення фізико-механічних властивостей епоксикомпозитів і захисних покриттів на їх основі.

У майбутньому авторами заплановано дослідити вплив природи наповнювачів і ультрафіолетового опромінення на механізм структуроутворення та фізико-механічні властивості епоксикомпозитів.

**Література**

1. Litmanovich A.D, Plate N.A, Kudryavtsev Ya.V, Govorun E.N. Reactions in polymer blends. Some theoretical problem // First International Symposium “Reactive polymers in inhomogeneous systems, in melts and at interfaces”.- Dresden, Germany.-Abstract book.- 16-19 July, 2000.- P.13.
2. Fortelny I, Zivny I. Theoretical description of steady droplet size in polymer blends containing a compatibilizer // Polymer.- 2000.-V.41.-P.6865-6897.
3. Ліцов М., Ліцов А., Максимова О. Застосування полімеризаційноздатних рідких систем та двошарових полімерних стрічок з активною поверхнею для протикорозійного захисту трубопроводів // Фізико-хімічна механіка матеріалів.- 2004.-Т.1.-№4.-С.396-400.
4. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Кальба Є.М. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів.- Тернопіль: Збруч.-2005.-182с.
5. Букетов А.В. Про синергізм впливу магнітного поля та магнітної природи наповнювача на характеристики епоксикомпозитів // Вісник ХДТУ.- Випуск 20.-2003.-С.385-390.
6. Методика определения механических характеристик композиции металл – защитное покрытие / Б.А.Ляшенко, С.Ю.Шаривкер, О.В.Цыгулев и др. // Проблемы прочности,1989.- №8.-С.113-115.
7. Долгов Н.А. Метод определения модуля упругости газотермических покрытий // Порошковая металлургия.-2004.-№7/8.-С.110-115.
8. Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. М.А. Куренкова.-М.:Химия, 1995.-256с.
9. Вонсовский С.В. Магнетизм.-М.:Наука, 1984.-214с.

*Одержано 14.12.2007 р.*