

Це дає можливість визначити найімовірнішу природу релаксаційних явищ у наповненому композиті і запропонувати температурні режими тверднення, що дозволять максимально реалізувати потенційні можливості епоксидного в'язучого при формуванні композитів з наперед заданими експлуатаційними властивостями.

#### Література

1. Тугов И. И., Кострышкина Г. И. Химия и физика полимеров. – М.: Химия, 1989.
2. Бартнев Г. Н., Бартнева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. – М.: Химия. 1992.
3. Бартнев Г.М., Зеленов Ю.В. Физика и механика полимеров. Москва: Высш.школа, 1983.
4. Стухляк П.Д., Митник М.М., Микитишин А.Г. Торсійний маятник для дослідження динамічних характеристик полімерних матеріалів // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – Львів. – 2000. - №3. – С.82–83.
5. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. - М.: Химия, 1977. – 304с.
6. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. - К.: Наукова думка, 1972. - 153с.
7. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем /Под общ. ред. Ю.С. Липатова. - Киев.: Наукова думка, 1986. -Т.1. –376с.
8. Дехант И. и др. Инфраструктурная спектроскопия полимеров. Пер. с нем. - М.: Химия, 1976. – 471с.

Одержано 24.04.2007 р.

УДК 667.64:678.026

**А.Шило<sup>1</sup>, докт. техн. наук, Є.Пашченко<sup>1</sup>, докт. техн. наук;  
С.Голотенко<sup>2</sup>, канд. техн. наук**

<sup>1</sup>*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.Бакуля НАН України*

<sup>2</sup>*Тернопільський національний педагогічний університет  
імені Володимира Гнатюка*

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ПОКРИТТІВ**

*Досліджено залежність термічного коефіцієнта лінійного розширення епоксидних композитів від вмісту і природи наповнювачів. Встановлено кореляційну залежність між зміною термічного коефіцієнта лінійного розширення композитів і залишковими напруженнями у покриттях при збільшенні температури. Показано, що теплофізичні властивості композитів залежать від активності топології поверхні наповнювачів, що визначає міжфазну взаємодію при формуванні матеріалів.*

**A.Shylo, E.Pashchenko, S.Golotenko**

## **RESEARCH OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITE MATERIALS FOR COVERAGES**

*It is investigational dependence thermal coefficient of linear expansion epoxycomposites on maintenance and nature of fillers. Investigate correlation dependence between the change of thermal coefficient linear expansion composites and remaining tensions in coverages at the increase of temperature. It is rotined that thermophysical properties of composites depend on activity topology of filler surface, that determines co-operation at forming materials.*

#### **Умовні позначення**

$\alpha$  – термічний коефіцієнт лінійного розширення,  $K^{-1}$ ;  
 $q$  – вміст наповнювача;  
 $\sigma_{вн}$  – залишкові напруження.

**Вступ.** Основною причиною виходу з ладу технологічного устаткування в різних галузях промисловості є експлуатація машин і механізмів під впливом динамічних навантажень та високих температур. Підбір матеріалів, стійких до значного градієнту

температур, для захисних покриттів є ефективним, а в окремих випадках і єдиним засобом забезпечення необхідного ресурсу роботи обладнання.

Перспективним напрямком вирішення даної проблеми є застосування захисних полімеркомпозитних покриттів. За основу полімерної матриці, виходячи з експлуатаційних, технологічних характеристик, розвинутої сировинної бази, перспективним є використання низькомолекулярних епоксидіанових смол. Такі покриття відзначаються низькою вартістю вихідних матеріалів порівняно з іншими ефективними видами захисних покриттів, а також задовільними фізико-механічними властивостями [1].

Регулювання найважливіших експлуатаційних характеристик епоксикомпозитних захисних покриттів здійснюють комбінуванням різних матеріалів (наповнювачів) для створення композицій, в яких оптимально поєднуються властивості компонентів. Наповнення полімерної матриці дисперсними частками різної природи та різного гранулометричного складу дозволяє у широкому діапазоні регулювати теплофізичні властивості композитів за рахунок зміни кінетики процесів структуроутворення і збільшення вмісту гель-фракції в епоксидній матриці. У цьому плані цікавим з наукової та практичної точки зору є дослідження епоксидних композитних матеріалів (КМ), які містять металовуглецеві наповнювачі у комплексі з відомими дисперсними добавками. Введення в епоксидний зв'язувач таких дисперсних часток забезпечує інтенсивний перебіг фізико-хімічних процесів на межі поділу фаз, що приводить до поліпшення властивостей композитів.

Мета роботи – дослідити вплив фізичної природи дисперсних наповнювачів на міжфазну взаємодію і теплофізичні властивості епоксидних КМ для покриттів.

**Матеріали і методика досліджень.** Як зв'язувач для КМ використовували епоксидно-діанову смолу марки ЕД-20. Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін (ПЕПА). Формування композитів здійснювали при кімнатній температурі протягом часу  $\tau=24$  год. з наступною термічною обробкою зразків протягом двох годин при температурі  $T=393\pm 2$ К. Як наповнювачі для КМ використовували дисперсні порошки металовуглецевої композиції (МВК), карбідооксидної кераміки ( $TiC-Al_2O_3$ ) і карбіду бору ( $B_4C$ ) з дисперсністю часток у межах від 40 до 120 мкм. Зазначимо, що наповнювачі МВК і  $TiC-Al_2O_3$  виготовляли в результаті спікання неорганічних сполук, внаслідок чого формували механічну суміш з частками високої активності.

Однією з важливих характеристик КМ є їх теплофізичні властивості, а саме термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР). ТКЛР визначали за зміною довжини зразка при зміні температури в стаціонарних умовах згідно з ГОСТ 15173-70. Довжина досліджуваних зразків становила  $L=60\pm 0,5$  мм. Крім того, досліджували зміну залишкових напружень у захисних покриттях при підвищенні температури. Залишкові напруження визначали консольним методом після термостатування зразків при контрольних температурах [2].

**Обговорення експериментальних результатів досліджень.** При дослідженні ТКЛР необхідно враховувати, що його величина залежить, в основному, від енергії міжатомної взаємодії і, в значній мірі, визначається хімічним складом матеріалу (вмістом і дисперсністю наповнювачів) та діапазоном температури нагрівання. Дилатометричними дослідженнями встановлено, що епоксидна матриця має високий показник ТКЛР, який становить  $\alpha=5,2\cdot 10^{-5}$  К (рис. 1). Це зумовлено тим, що при зшиванні епоксидного олігомера кількість фізичних і хімічних зв'язків між макромолекулами зв'язувача є недостатньо великою, а отже, значний об'єм матриці перебуває у стані золь-фракції. Тому при підвищенні температури спостерігали суттєве лінійне розширення матеріалу за рахунок значного вільного об'єму в ньому.

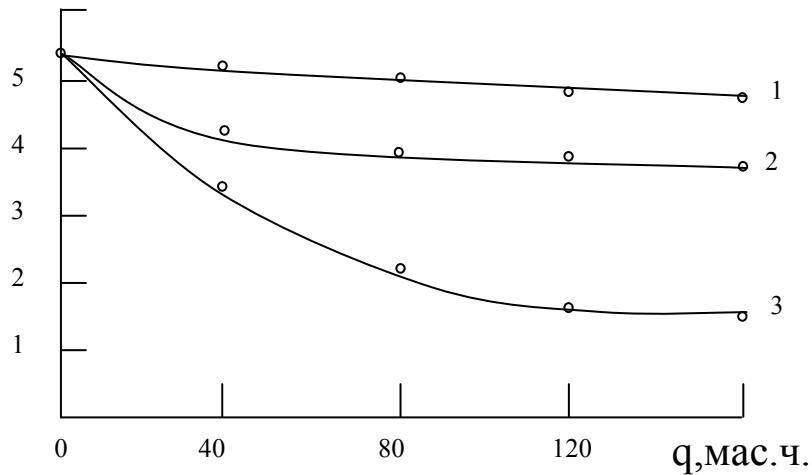


Рисунок 1 - Залежність ТКЛР композитів від природи і кількості наповнювачів (дисперсність 40мкм): 1 – В<sub>4</sub>С; 2 – TiC-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – MBK

Експериментально встановлено, що введення в епоксидний зв'язувач дисперсних наповнювачів забезпечує зниження ТКЛР композитів залежно від фізичної природи добавок (рис. 1). При цьому введення наповнювачів до 40 мас. ч. на 100 мас.ч. зв'язувача не забезпечує суттєвої зміни ТКЛР композитів (виняток становлять лише КМ, наповнені MBK). При підвищенні вмісту наповнювачів від 40 до 120 мас. ч. на 100 мас. ч. зв'язувача спостерігали різке зниження ТКЛР епоксикомпозитів. Різниця, порівняно з ненаповненою епоксидною матрицею, складає 50-70 % залежно від природи введених дисперсних часток. Подальше збільшення вмісту наповнювачів до 160 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язувача не забезпечує суттєвого зменшення ТКЛР композитів. Зміна ТКЛР знаходиться у межах похибки експерименту. Отримані результати можна пояснити тим, що при введенні оптимального вмісту наповнювачів (40-120 мас.ч.) формуються композити, які мають структуру рівномірно розміщених у об'ємі матриці дисперсних часток. Такі частки взаємодіють з макромолекулами зв'язувача на межі поділу фаз, що суттєво збільшує кількість фізичних і хімічних зв'язків, а отже, зменшує ТКЛР матеріалів.

Встановлено, що використання наповнювачів різної природи дає можливість направлено регулювати теплофізичні властивості композитів. Показано, що найсуттєвіше зменшують ТКЛР композитів наповнювачі з карбідоксидної кераміки (КОК) і MBK, які мають розвинуту поверхню часток. Такі наповнювачі адсорбують значну кількість молекул епоксидної смоли вже на початкових етапах формування КМ. Під дією теплового поля до температур, які нижчі від температури склування, КМ розширюється в результаті збільшення величини амплітудних коливань сегментів і бокових груп, не зв'язаних у полімерну сітку макромолекул матриці. Цей процес, головним чином, характеризується енергією міжмолекулярної взаємодії, що, у свою чергу, залежить від природи і активності наповнювачів. А новий вільний об'єм не утворюється до тих пір, поки не досягається область температури склування КМ.

З метою підтвердження наведених вище теоретичних аспектів обґрунтування експериментальних досліджень проводили аналіз зміни відносного приросту довжини зразків на різних ділянках зміни температури. Експериментально встановлено, що відносний приріст довжини ( $\Delta L/L_0$ ) зразків, зумовлений зміною температури в інтервалі  $\Delta T=293-413$  К, залежить від вмісту і природи наповнювачів. Релаксаційні властивості теплового розширення проявляються при циклічному нагріванні і охолодженні композитів, внаслідок чого з'являється температурний гістерезис (рис.2). При дослідженні прямого і зворотного ходу залежності відносного приросту від температури зі швидкістю нагрівання 2 град/хв та швидкістю охолодження 1,5 град/хв встановлено зменшення об'єму зразків порівняно з їх об'ємом на початку досліджень. Це пов'язано з в'язкопружними властивостями КМ, які зумовлюють існування у композитах невідрелаксованих при нагріванні КМ залишкових напружень. Залежно від

вмісту, природи наповнювача, а отже, і кількості зв'язків на межі поділу фаз, залишкові напруження обмежують розширення матриці, зменшуючи рухливість сегментів молекулярних ланцюгів. При цьому температура склування зміщується у бік вищих температур. З точки зору релаксаційної термодинаміки, композит у такому метастабільному стані може перебувати досить довгий час, що пов'язано з наявністю стійких міжмолекулярних зв'язків [3]. Отже, при введенні в олігомерний зв'язувач наповнювачів об'ємна усадка і відповідно ТКЛР зменшуються, що є важливим фактором при створенні захисних покриттів. Це також, у свою чергу, зумовлює зниження в них залишкових напружень.

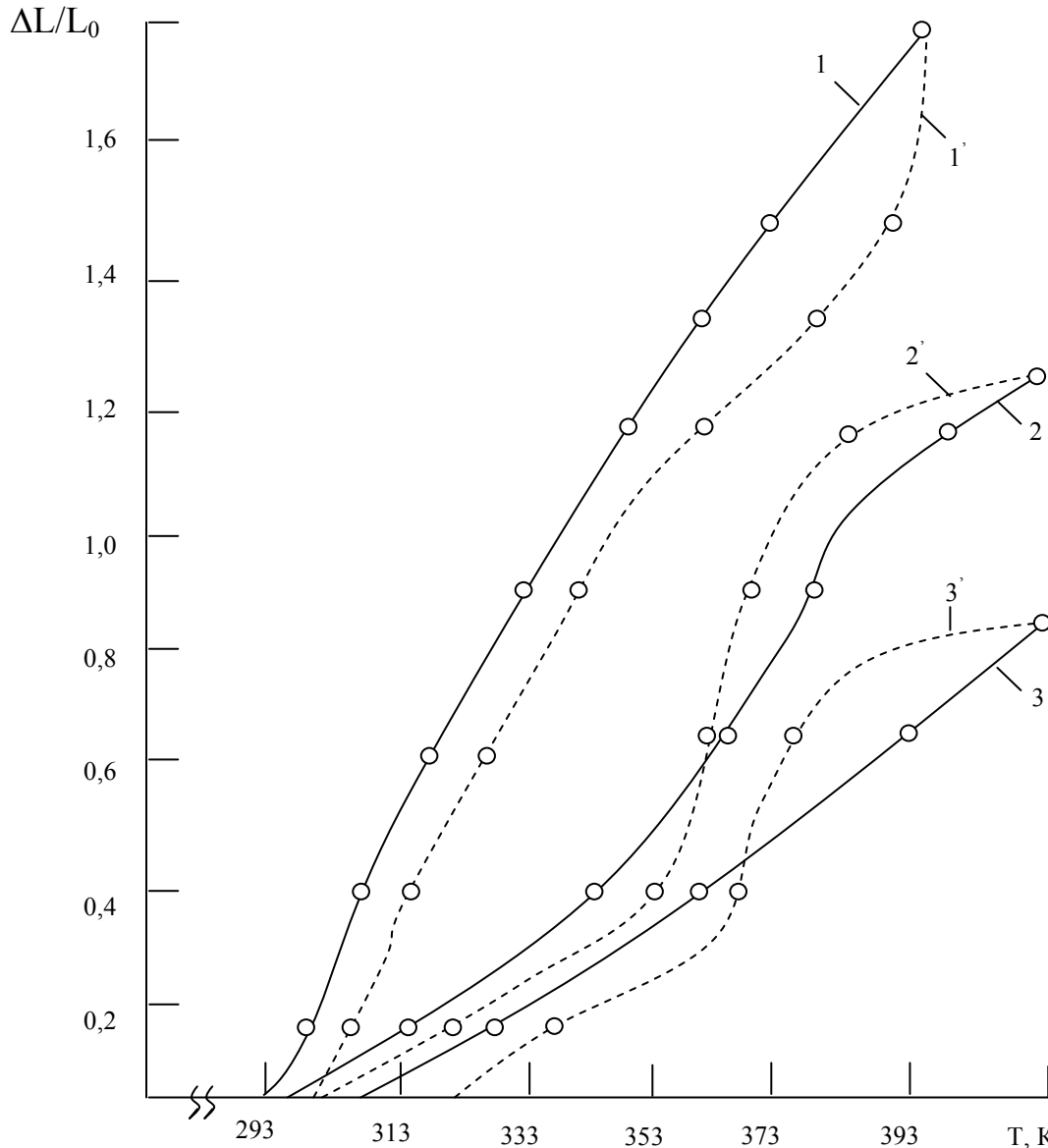


Рисунок 2 – Дилатометричні криві при нагріванні (1, 2, 3) і охолодженні (1', 2', 3') композитів від вмісту часток В<sub>4</sub>С з дисперсністю 40 мкм: 1, 1' – 40 мас.ч.; 2, 2' – 80 мас.ч.; 3, 3' – 120 мас.ч.

Наступним етапом було дослідження залишкових напружень у захисних покриттях при підвищенні температури і встановлення кореляції між їх зміною і зміною ТКЛР композитів. Встановлено, що ТКЛР композитів при підвищенні температури зростає при одночасному зменшенні внутрішніх напружень у покриттях (табл.1). Це пояснюється наступним. ТКЛР визначається структурними перетвореннями по об'єму зразка, а внутрішні напруження – структурними перетвореннями на границі «покриття-основа». На початковій стадії підвищення температури ( $\Delta T=293-323$  К) відбувається часткове руйнування зв'язків між окремими глобулярними елементами структури, що призводить до незначного зниження залишкових напружень і незначного зростання ТКЛР. На наступному етапі підвищення

температури ( $\Delta T=323-373$  К), внаслідок релаксації пружних деформацій та часткового руйнування адгезійних зв'язків на межі поділу фаз, спостерігали подальше зменшення залишкових напружень при одночасному зростанні ТКЛР зразків [4,5]. Підвищення температури до  $T=413$  К призводить до подальшого руйнування раніше утворених зв'язків між елементами структури матриці і локального відшарування полімерного матеріалу від основи та наповнювача, що супроводжується зниженням залишкових напружень і зростанням ТКЛР.

Таблиця 1 – Вплив температури та природи наповнювачів на залишкові напруження і ТКЛР композитів

Наповнювач*	Залишкові напруження, $\sigma_{вн}$ , МПа			Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \cdot 10^{-5}$ , $K^{-1}$		
	293-323К	323-373К	373-413К	293-323К	323-373К	373-413К
В <sub>4</sub> С	0,28	0,17	0,01	1,70	5,96	8,12
КОК	0,56	0,06	0,04	1,01	4,91	5,06
МВК	0,38	0,04	0,03	2,62	4,21	4,68

\* Вміст наповнювача 120 мас. ч. на 100 мас. ч. зв'язувача.

Водночас зазначимо, що швидке руйнування покриттів у випадку наповнення зв'язувача частками В<sub>4</sub>С пояснюється неоднорідною дефектною структурою матеріалу зі значними залишковими напруженнями. Наповнення зв'язувача активними частками КОК і МВК забезпечує орієнтацію надмолекулярних структур полімерної матриці навколо добавок за рахунок розвинутої поверхні наповнювачів, що сприяє інтенсивному перебігу релаксаційних процесів у об'ємі композитів. Такі матеріали відзначаються незначною об'ємною усадкою, низьким ТКЛР, незначними залишковими напруженнями, що дозволяє експлуатувати їх при підвищених температурах.

**Висновки.** Експериментально встановлено, що використання карбіду бору як наповнювача при формуванні композитних матеріалів з поліпшеними теплофізичними властивостями є недоцільним через незначний вплив часток В<sub>4</sub>С на зменшення термічного коефіцієнта лінійного розширення композитів в цілому. Показано, що для поліпшення теплофізичних властивостей епоксикомпозитів доцільно вводити частки карбідооксидної кераміки і металовуглецевої композиції при оптимальному вмісті 60-100 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомера ЕД-20.

У роботі встановлено кореляційну залежність між зміною ТКЛР композитів і залишковими напруженнями у покриттях при збільшенні температури. Показано, що зі збільшенням температури ТКЛР зростає, а залишкові напруження зменшуються, що можна пояснити релаксаційними процесами на межі поділу фаз. У подальшому авторами планується проведення досліджень теплофізичних властивостей епоксикомпозитів, що містять полідисперсні наповнювачі різної фізичної природи.

#### Література

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах.-М.: Химия, 2000.-186с.
2. Зубов П.И., Сухарева Л.А. Структура и свойства полимерных покрытий.-М.:Химия, 1982.-156с.
3. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Бадищук В.І. Вплив активності наповнювача на властивості епоксидних матеріалів // Вісник ТДТУ. – Тернопіль. – 2003. – Т. 8, №4. - С. 12-20.
4. Гігіняк Ф.Ф., Лебедев А.О., Шкодзінський О.К. Міцність конструкційних матеріалів при малоцикловому навантаженні за умов складного напруженого стану.-К.: Наукова думка, 2003.-270с.
5. Долгов Н.А., Ляшенко Б.А., Рушицкий Я.Я. и др. Влияние различия характеристик упругости основы и покрытия на напряженно-деформируемое состояние композиции. Сообщ.1. К оценке напряжений растяжения в покрытии // Проблемы прочности.-1995.-№9.-С.37-43.

Одержано 25.05.2007 р.