

А. Букетов. Дослідження властивостей епоксикомпозитів, наповнених нанодисперсним алмазом, методом ІЧ-спектрального аналізу та оптичної мікроскопії / А. Букетов, О. Сапронов // Вісник ТНТУ. — 2013. — Том 72. — № 4. — С.190-198. — (механіка та матеріалознавство).

УДК 667.64:678.026

А. Букетов, докт. техн. наук; О. Сапронов

Херсонська державна морська академія

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ, НАПОВНЕНИХ НАНОДИСПЕРСНИМ АЛМАЗОМ, МЕТОДОМ ІЧ-СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛІЗУ ТА ОПТИЧНОЇ МІКРОСКОПІЇ

Резюме. Досліджено динаміку адгезійних і когезійних властивостей композитів від вмісту часток нанодисперсного алмазу. На кривих залежності властивостей епоксидних композитів від вмісту наночасток алмазу доведено існування двох максимумів, які свідчать про різні механізми структуроутворення композитів залежно від їх наповнення. Методом ІЧ-спектрального аналізу встановлено, що при введенні часток наноалмазу (за оптимального вмісту) відбувається розкриття епоксидних циклів з наступним утворенням первинних і вторинних амінів.

Ключові слова: наноалмаз, епоксидний композит, механізм взаємодії, ІЧ-спектральний аналіз, структура.

A.Buketov, O.Sapronov

RESEARCH OF PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITES FILLED WITH NANOPARTICLE DIAMOND BY IR-SPECTRAL ANALYSIS AND OPTICAL MICROSCOPY

Summary. The dynamics of adhesive and cohesive properties of composites from the content of particles nanodispersed diamond has been investigated. On the curves of dependence of adhesive, physical, mechanical and thermal properties of epoxy nanocomposites on the diamond nanoparticles content the existence of two peaks, testifying different mechanism of structure composites depending on their content has been proved. The mechanism to improve properties of composites, which provide the appearance of the first peak due to the fact, that for most of the content the effect of ultrasonic pre-treatment of compositions is realized. It causes the activation of interfacial interactions and, consequently, improved material properties. The second maximum is due to the fact that the filler formed around the outer surface layer of considerable thickness, and with our advanced chemical interfacial interaction between the matrix formed the lattice structure with a high degree of crosslinking.

The method of infrared spectral analysis explored the nature of chemical bonds that arise in the process of structure of epoxy composites containing particles nanodiamonds. It has been found that the introduction of nanodiamond particles (for optimal content) it has been the opening of epoxy cycles with the subsequent formation of primary and secondary amines occurs. It testifies the extensive interaction of the filler macromolecules with the sites on the surface of the filler.

Taking advantage of the optical microscopy the cracking surface of nanocomposite materials has been investigated. In composites with the maximal content of particles the surface of globular nature with almost uniform distribution of craters of about similar size and shape was observed. The obtained results indicate on a uniform distribution of stresses in the composite volume, which makes possible to state the thermodynamic equilibrium state of the system after switching.

Key words. Nanodiamonds, epoxy composite, interaction mechanism, IR-spectral analysis, structure.

Постановка проблеми. З кожним роком розширюється спектр застосування нанокompозитних матеріалів (НКМ) у різних галузях промисловості та у суднобудуванні. Водночас інтенсивно розвиваються нові технології їх формування, у тому числі і нанотехнології. На сьогодні є достатньо відомими і безпосередньо широко використовують у вигляді наповнювачів для полімерів вуглецеві наноструктури. До яких належать фулерени, нанотрубки, графіт та ін. Серед широкої гама вище зазначених наноматеріалів поліпшеними фізико-хімічними та механічними властивостями відзначається наноалмаз (НА). Використання наноалмазу як

наповнювача чи модифікатора для матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками для різних галузей промисловості є ефективним при введенні наночасток у полімер у «гомеопатичних» дозах [1].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відомо [2, 3], що при формуванні НКМ особливу увагу приділяють таким факторам як технологічні режими формування композитів, оптимізація інгредієнтів зв'язувача та композицій в цілому, а також встановлення оптимальних режимів ультразвукової обробки (УЗО) матеріалів. Тому нами додатково була розроблена технологія введення наночасток у епоксидний олігомер ЕД-20 і подальшого формування композицій з використанням УЗО, яку описано нижче у роботі. Таким чином, вважали, що поєднання нанопоповнювача з епоксидним олігомером ЕД-20 дозволить створити НКМ з особливим комплексом властивостей, які неможливо реалізувати при введенні наповнювачів.

Мета роботи – дослідити вплив вмісту наноалмазу на властивості епоксидних композитних матеріалів та встановити природу хімічних зв'язків на межі поділу фаз «нанопоповнювач – епоксидний полімер».

Матеріали та методика дослідження. Як основний компонент для зв'язувача при формуванні НКМ вибрано епоксидний олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який зшивали твердником поліетиленполіаміном ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78) за співвідношення компонентів (мас.ч.) – ЕД-20 : ПЕПА – 100 : 10.

Як наповнювач було використано наноалмаз, отриманий за допомогою детонаційного синтезу в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М.Бакуля НАН України. Методом електронної мікроскопії визначено розмір наночасток алмазу, який складає 5 нм. НА складається з вуглецю (80...88 %), який, в основному, знаходиться в алмазній фазі. Додатково у частках присутній кисень (10 % і більше), водень (0,5...1,5 %), азот (2...3 %) і вогнетривкий залишок (0,5...8,0 %), який складається з оксидів, карбідів і солей різних елементів, таких як Fe, Ti, Cr, Cu, K, Ca, Si, Zn, Pb і т. п. [4, 5].

Епоксидні композити формували за такою технологією: підігрівання смоли до температури $T = 353 \pm 2$ К і витримка при даній температурі упродовж часу $\tau = 20 \pm 0,1$ хв.; гідродинамічне суміщення олігомера і нанопоповнювача упродовж часу $\tau = 1 \pm 0,1$ хв.; УЗО композиції упродовж часу $\tau_3 = 1,5 \pm 0,1$ хв.; охолодження композиції до кімнатної температури упродовж часу $\tau = 60 \pm 5$ хв.; введення твердника і перемішування композиції упродовж часу $\tau = 5 \pm 0,1$ хв. Затверджували КМ за режимом: формування зразків та їх витримання упродовж часу $\tau = 12,0 \pm 0,1$ год при температурі $T = 293 \pm 2$ К, нагрівання зі швидкістю $v = 3$ град / хв до температури $T = 393 \pm 2$ К, витримання КМ упродовж часу $\tau = 2,0 \pm 0,05$ год, повільне охолодження до температури $T = 293 \pm 2$ К. З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували упродовж часу $\tau = 24$ год. на повітрі при температурі $T = 293 \pm 2$ К з наступним проведенням експериментальних випробувань.

Адгезійну міцність матриці до металевої основи досліджували, вимірюючи руйнівне напруження («метод грибків») при рівномірному відриві пари склеєних зразків згідно ГОСТу 14760-69. Залишкові напруження визначали консольним методом [6]. Руйнівне напруження і модуль пружності при згинанні визначали згідно ГОСТу 4648-71 і ГОСТ 9550-81 відповідно. Теплостійкість (за Мартенсом) визначали згідно ГОСТу 21341-75. ІЧ-спектри досліджували на спектрофотометрі марки «IRAffinity-1» (Японія) у області частот $400...4000$ см^{-1} однопроменевим методом у відбитому світлі. Розшифровували ІЧ-спектри за методиками, описаними у праці [7].

Результати досліджень та їх обговорення. Встановлено (рис. 1), що адгезійна міцність модифікованої УЗО епоксидної матриці становить $\sigma_a = 24,4$ МПа. Введення у епоксидний олігомер часток НА за незначного вмісту ($q = 0,010...0,025$ мас.ч. – тут і далі за текстом вміст наночасток наведено у мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру) призводить до зменшення показників адгезійної міцності при відриві НКМ до $\sigma_a = 18,5...19,0$ МПа. Такі результати можна пояснити виникненням концентраторів напружень в НКМ, які

зумовлюють незначне зниження адгезійної міцності при відриві композитів відносно міцності модифікованої УЗО матриці. Збільшення вмісту НА до $q = 0,050$ мас.ч. приводить до появи максимуму на кривій залежності міцності адгезійних з'єднань від вмісту наночастинок. Адгезійна міцність при відриві такого композиту становить $\sigma_a = 33,7$ МПа. Підвищення адгезійних характеристик НКМ за такого вмісту часток алмазу зумовлено, у першу чергу, впливом кавітаційних процесів за попередньо встановлених температурно-часових режимів УЗО композицій, що надалі сприяє оптимальному перебігу фізико-хімічних процесів структуроутворення зв'язувача. При цьому підвищується рухливість бокових груп олігомерних ланцюгів, активуються до міжфазової взаємодії їхні сегменти, що під час подальшого зшивання забезпечує упорядкованість їх структури. Крім того, внаслідок УЗО композицій поліпшується змочування поверхні часток зв'язувачем, які рівномірно розподіляються у об'ємі олігомеру. У комплексі усі вище згадані фактори забезпечують фізичну взаємодію між активним центрами на поверхні часток алмазу з вільними радикалами, що утворюються у процесі УЗО композицій. Після введення твердника це створює умови для активації процесів хімічної взаємодії на межі поділу фаз «наповнювач – полімер» та «НКМ – стальна основа». Відповідно, поліпшуються адгезійні властивості наноккомпозитів.

Водночас слід зазначити, що збільшення вмісту наночастинок до $q = 0,075...0,100$ мас.ч. призводить до погіршення адгезійних властивостей НКМ. Доведено (рис. 1), що за такого наповнення адгезійна міцність матеріалів становить $\sigma_a = 31,0...32,0$ МПа. Надалі при збільшенні вмісту наночастинок до $q = 0,500$ мас.ч. спостерігали виникнення другого максимуму на кривій залежності міцності адгезійних з'єднань від вмісту добавок, при цьому $\sigma_a = 37,2$ МПа. При введенні у зв'язувач часток НА за вмісту $q = 0,750...1,000$ мас.ч. показники адгезійної міцності зменшуються до $\sigma_a = 25,0...29,0$ МПа. Отримані експериментальні результати можна пояснити наступним. Наночастки є дисперсними добавками, які складаються з окремих елементів (атомів), зв'язки між якими реалізуються через сили міжатомної взаємодії.

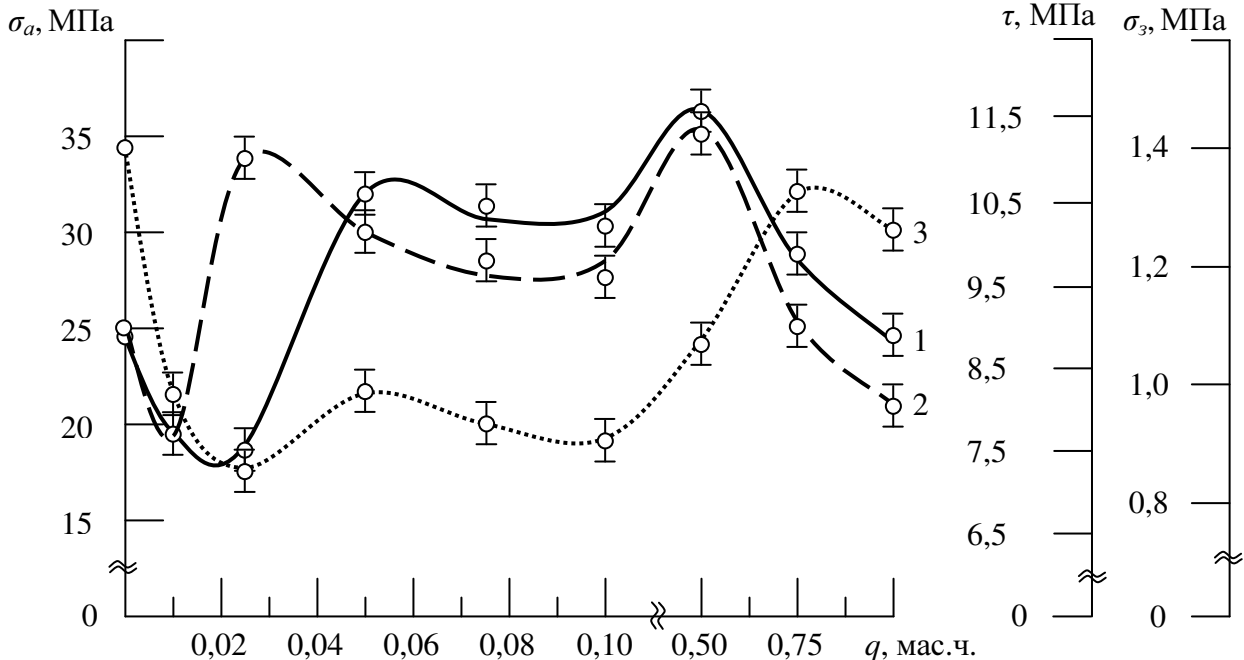


Рисунок 1. Залежність адгезійних властивостей і залишкових напружень у матриці від вмісту наноалмазу: 1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a); 2 – адгезійна міцність при зсуві (τ); 3 – залишкові напруження (σ_3)

Figure 1. The dependence of adhesion and residual stress of the matrix of filler content nanodiamonds: 1 – the adhesive strength in the separation (σ_a); 2 – the adhesion strength in shear (τ); 3 – the residual stresses (σ_3)

Тому виникнення на кривій залежності адгезійної міцності від вмісту часток другого максимуму (при $q = 0,500$ мас.ч.), показники адгезійної міцності якого ($\sigma_a = 37,2$ МПа) є більшими, порівняно з аналогічними характеристиками першого максимуму (при $q = 0,050$ мас.ч. $\sigma_a = 33,7$ МПа), пов'язано з впливом оптимальної кількості наповнювача на процеси міжфазової взаємодії. Додатково рівномірний розподіл часток у об'ємі зв'язувача, внаслідок УЗО, забезпечує утворення сіткової структури матриці зі значними тиксотропними властивостями. Структура такої сітки, на наш погляд, характеризується рівномірним міжмолекулярним розподілом за об'ємом, що забезпечує поліпшення не лише адгезійних, але й когезійних властивостей НКМ. Окрім того, слід врахувати, що за оптимального вмісту наповнювача формуються зовнішні поверхневі шари (ЗПШ) максимальної товщини, які визначають властивості матеріалів [2]. Виходячи з цього, можна припустити, що при збільшенні вмісту наповнювача до $q = 0,750 \dots 1,000$ мас.ч. навколо часток формуються ЗПШ з дефектною структурою. Це призводить до погіршення адгезійної міцності таких НКМ.

Показано (рис. 1), що крива залежності адгезійної міцності при зсуві корелює з динамікою адгезійних властивостей композитів при відриві залежно від вмісту наповнювача у НКМ. Стосовно залишкових напружень слід відмітити, що максимальне їх значення $\sigma_3 = 1,4$ МПа встановлено для модифікованої УЗО епоксидної матриці (рис. 1, крива 3). При введенні НА за вмісту $q = 0,010 \dots 0,025$ мас.ч залишкові напруження зменшуються до $\sigma_3 = 0,84 \dots 0,92$ МПа. Підвищення залишкових напружень до $\sigma_3 = 1,0$ МПа виявлено при введенні наноалмазу за вмісту $q = 0,050$ мас.ч. Враховуючи те, що отримані дані добре узгоджуються з результатами експериментальних досліджень адгезійної міцності при відриві і зсуві (адгезія за даного вмісту часток також підвищується) можна стверджувати про інтенсифікацію процесів зшивання матеріалів за такого наповнення. Це, у свою чергу, підвищує ступінь зшивання композитів, що приводить не лише до підвищення показників адгезійної міцності, але й залишкових напружень.

На наступному етапі досліджували вплив вмісту нанодисперсного наповнювача на когезійні властивості матеріалів. Встановлено (рис. 2, крива 1), що руйнівні напруження при згинанні для модифікованої УЗО епоксидної матриці становлять $\sigma_{32} = 48$ МПа.

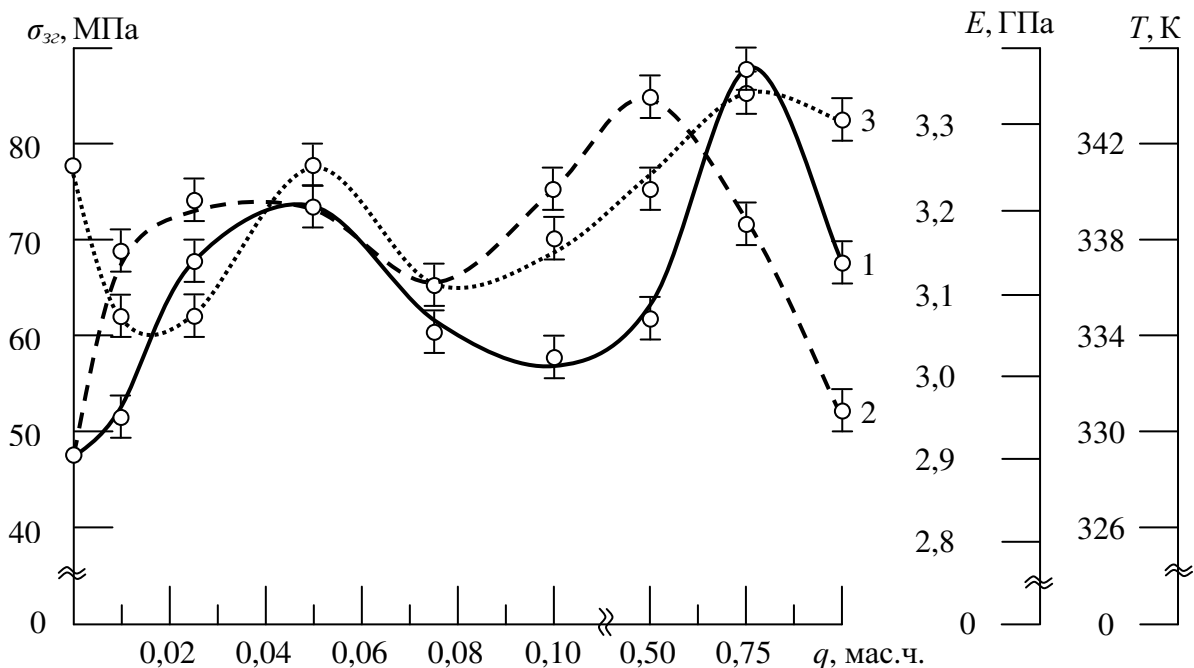


Рисунок 2. Залежність фізико-механічних властивостей і теплостійкості матриці від вмісту наноалмазу: 1 – руйнівні напруження при згинанні (σ_{3z}); 2 – модуль пружності при згинанні (E); 3 – теплостійкість (за Мартенсом) (T)

Figure 2. Dependence of the physico-mechanical properties and heat resistance of matrix of filler content nanodiamonds: 1 – destructive stress in bending (σ_{3z}); 2 – modulus of elasticity in bending (E); 3 – heat endurance (Martens) (T)

Введення наповнювача НА за незначного вмісту приводить до монотонного підвищення показників руйнівних напружень, причому перший максимум на кривій залежності $\sigma_{3z} - q$ виявлено при вмісті часток $q = 0,050$ мас.ч. Другий максимум на кривій залежності $\sigma_{3z} - q$ виявлено при вмісті $q = 0,750$ мас.ч. наноалмазу. Пр такому наповненні формується матеріал, руйнівні напруження якого становлять $\sigma_{3z} = 87$ МПа. Як було зазначено вище, у даному випадку слід розглядати другий механізм взаємодії компонентів при структуроутворенні НКМ. Тобто, при вмісті часток $q = 0,750$ мас.ч. в результаті УЗО композиції забезпечується не лише рівномірний розподіл часток у об'ємі зв'язувача, але й додатково навколо наповнювача формуються ЗПШ значної товщини й завдяки значній хімічній міжфазовій взаємодії утворюється сіткова структура матриці з високим ступенем зшивання. Аналіз кривої залежності модуля пружності при згинанні від вмісту часток підтверджує результати експериментальних досліджень, наведених вище (рис. 2, крива 2).

У цьому аспекті цікавими, з наукової і практичної точки зору, є результати експериментальних досліджень динаміки теплостійкості НКМ залежно від вмісту наповнювача НА. Експериментально встановлено, що теплостійкість (за Мартенсом) модифікованої УЗО епоксидної матриці становить $T = 341$ К (рис. 2). Введення НА за вмісту $q = 0,010 \dots 0,025$ мас.ч. знижує теплостійкість НКМ відносно матриці до $T = 335$ К. Проте, наповнення матеріалу частками при $q = 0,050$ мас.ч. забезпечує підвищення теплостійкості до рівня показників епоксидної матриці. Другий максимум на кривій залежності $T - q$ було виявлено за вмісту НА $q = 0,750$ мас.ч., в результаті чого формується НКМ з максимальними показниками теплостійкості ($T = 344$ К). Отримані результати добре узгоджуються з динамікою руйнівних напружень при згинанні НКМ залежно від вмісту НА, де також встановлено максимальні значення показників фізико-механічних властивостей при наповненні зв'язувача наноалмазом у кількості $q = 0,750$ мас.ч.

Для детальнішого вивчення і встановлення закономірностей перебігу фізико-хімічних процесів при структуроутворенні НКМ проводили ІЧ-спектральний порівняльний аналіз їх структури. При порівнянні спектрів епоксидної матриці, наноалмазу і композитів було встановлено взаємодію НА з матрицею, про що свідчить поява на спектрах НКМ смуги поглинання при хвильовому числі $\nu = 470,63 \text{ см}^{-1}$, попередньо встановленого на спектрі наноалмазу. Це свідчить про валентні коливання CN_2 - груп та бензольного кільця. При цьому виявлено зміщення даної смуги поглинання у бік більших хвильових чисел для НКМ з таким вмістом НА: $q = 0,010$; $q = 0,025$ і $q = 0,100$ мас.ч., а також у бік менших хвильових чисел для НКМ при вмісті часток $q = 1,000$ мас.ч. (рис. 3). Вважали, що дані зміщення свідчать про міжфазову фізико-хімічну взаємодію активних центрів на поверхні часток з функціональними групами епоксидного зв'язувача. Проте, слід зазначити, що при вмісті часток $q = 0,050$; $q = 0,075$ і $q = 0,500$ мас.ч. зміщень смуги поглинання не виявлено, хоча її ширина і оптична густина суттєво зменшуються. Це додатково дозволяє стверджувати про активацію перебігу фізико-хімічних процесів зшивання матриці при введенні часток НА за такого вмісту.

Також було встановлено відсутність смуг поглинання на спектрах НКМ, порівняно з епоксидною матрицею, при $\nu = 516,92$; $648,08$; $686,66 \text{ см}^{-1}$, що пояснюється додатковою взаємодією наповнювача і зв'язувача при зшиванні матеріалів. Не менш важливою є смуга поглинання при хвильовому числі $\nu = 1458,18 \text{ см}^{-1}$, яка з'явилась внаслідок

деформаційних коливань -СН-, метиленової -СН₂- та метильної СН₃-С груп. При цьому її виявлено як на спектрах НА, так і НКМ. Найбільшу оптичну густину $D = 10,2\%$ та напівширину $b = 26,4\text{ см}^{-1}$ цієї смуги виявлено на спектрі НКМ зі вмістом часток $q = 0,500$ мас.ч. Це свідчить про те, що в реакції полімеризації, порівняно з матрицею та іншими досліджуваними НКМ, у даному композиті додатково з'являються вказані вище незшиті групи. Однак, детальний аналіз смуги поглинання при частоті $\nu = 1458,18\text{ см}^{-1}$, яка свідчить про наявність епоксидних груп, дозволяє стверджувати наступне. Серед усіх досліджуваних композитів, на спектрах НКМ із вмістом часток $q = 0,500 \dots 0,750$ мас.ч., цієї смуги не виявлено. Це дозволяє констатувати, що саме за такого вмісту НА у НКМ відбувається міжфазова взаємодія, яка спричиняє розкриття епоксидного циклу. Водночас, хоч і утворюються додаткові метиленові та метильні групи у полімері, однак адгезійні і когезійні властивості НКМ поліпшуються.

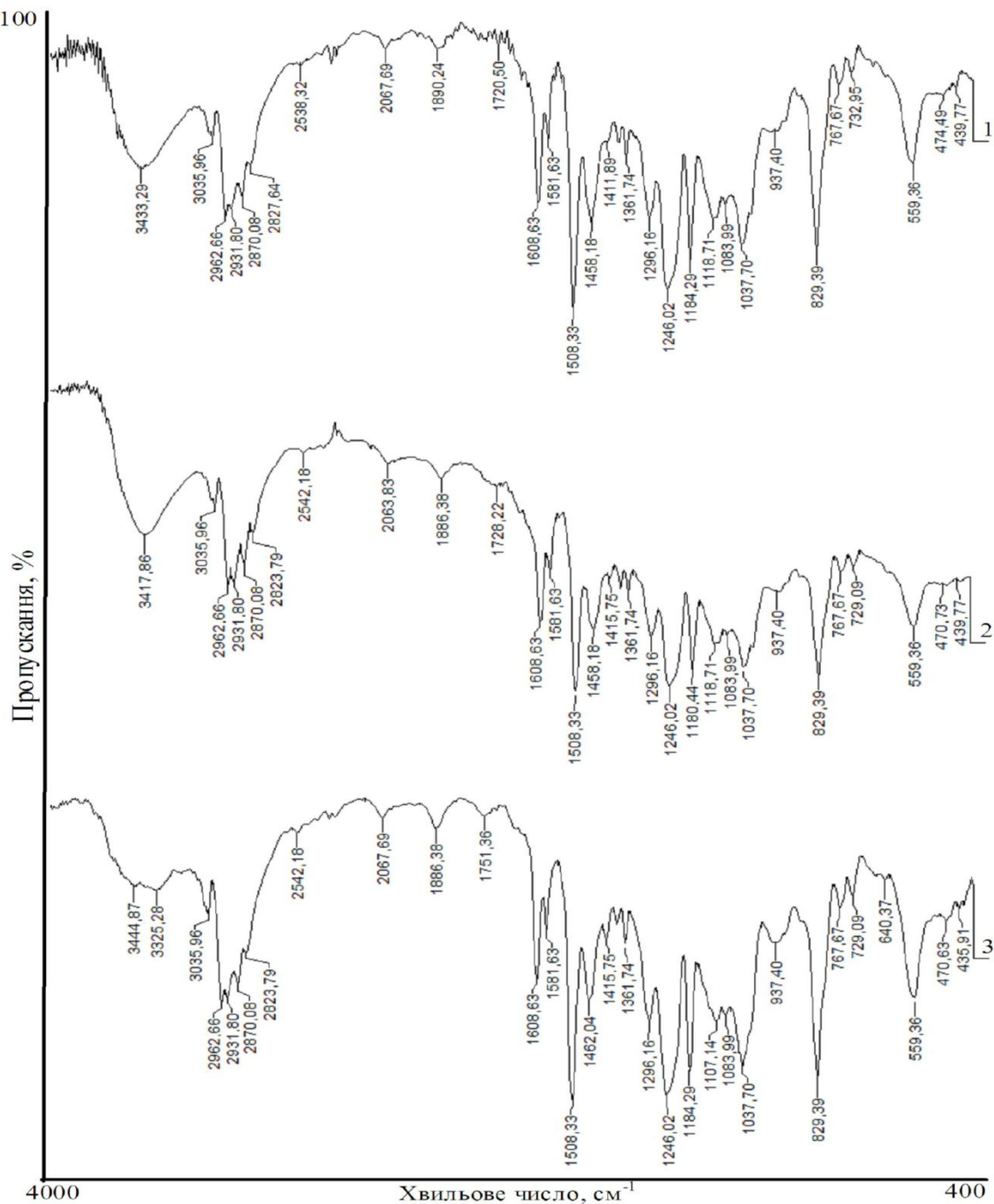


Рисунок 3. ІЧ-спектри НКМ, наповнених алмазом, q , мас.ч.: 1 – 0,010; 2 – 0,025; 3 – 0,050

Figure 3. IR spectra of nanocomposites filled with diamond, q , parts: 1 – 0,010; 2 – 0,025; 3 – 0,050

Слід зазначити, що смуга поглинання при хвильовому числі $\nu = 1508,33 \text{ см}^{-1}$ свідчить про деформаційні коливання -NH- груп, вторинної аміногрупи та коливання бензолного кільця. Дана смуга виявлена як у НА, так і в НКМ, проте максимальне значення оптичної густини $D = 35,2 \%$ та напівширини $b = 23,2 \text{ см}^{-1}$ виявлено на спектрі композиту із вмістом $q = 0,500$ мас.ч. Це свідчить про те, що в реакції полімеризації повною мірою беруть участь групи -NH- та аміногрупи. Це сприяє поліпшенню фізико-механічних властивостей. Слід звернути увагу на наявність смуг поглинання при хвильових числах $\nu = 1627,92 \text{ см}^{-1}$ та $1091,71 \text{ см}^{-1}$ у спектрі алмазу і їхню відсутність у НКМ незалежно від вмісту часток. Це свідчить про повну конверсію -NH-, -C=C-, -C=N- і -C=O- груп на поверхні часток при полімеризації епоксикомполімерів, що, на наш погляд, забезпечує створення ЗПШ навколо нанодисперсного наповнювача.

Не менш важливим є розгалужений характер смуг поглинання на спектрах НКМ у області хвильових чисел $\nu = 2823,79...3035,96 \text{ см}^{-1}$, який, як відомо [7] виникає внаслідок хімічної взаємодії сусідніх макроланцюгів зв'язувача. Крім того, відсутність смуг поглинання чи зменшення їх оптичної густини у НКМ, порівняно з матрицею, у області частот $\nu = 3035,96...3645,46 \text{ см}^{-1}$ (табл. 1) свідчить про зменшення кількості -CH- і водневих -OH-груп. Це, у свою чергу, є підтвердженням збільшення вмісту гел-фракції у композитах, порівняно з матрицею, а, отже, і покращення їх фізико-механічних та теплофізичних властивостей.

Слід звернути увагу на те, що на спектрах НКМ із вмістом часток $q = 0,010$ мас.ч. (при $\nu = 3433,29 \text{ см}^{-1}$), $q = 0,025$ мас.ч. (при $\nu = 3417,86 \text{ см}^{-1}$) і $q = 0,100$ мас.ч. (при $\nu = 3456,41 \text{ см}^{-1}$) спостерігали максимуми піків сильної інтенсивності. Однак, доведено їх зміщення відносно смуги поглинання при хвильовому числі $\nu = 3417,86 \text{ см}^{-1}$, яку спостерігали на спектрі НА (рис. 3, а, крива 2). Тобто, максимум смуги поглинання при хвильовому числі $\nu = 3433,29 \text{ см}^{-1}$ зміщений у бік менших хвильових чисел на $\Delta\nu = 8,58 \text{ см}^{-1}$ і має оптичну густину $D = 13,1 \%$ та напівширину $b = 329,1 \text{ см}^{-1}$. Максимум смуги поглинання при хвильовому числі $\nu = 3417,86 \text{ см}^{-1}$ зміщений у бік менших хвильових чисел на $\Delta\nu = 24,01 \text{ см}^{-1}$ і має оптичну густину $D = 21,2 \%$ та напівширину $b = 310,4 \text{ см}^{-1}$. Максимум смуги поглинання при хвильовому числі $\nu = 3456,41 \text{ см}^{-1}$ зміщений у бік більших хвильових чисел на $\Delta\nu = 14,54 \text{ см}^{-1}$ і має оптичну густину $D = 13,1 \%$ та напівширину $b = 329,1 \text{ см}^{-1}$. Отже, можна припустити, що зміщення смуг поглинання (навіть незначного) на спектрах НКМ, порівняно з матрицею, відбувається внаслідок зміни геометрії молекули як полімеру у об'ємі, так і ланцюгів макромолекул у ЗПШ навколо нанонаповнювача. Отже, можна констатувати про активний вплив часток на перебіг процесів структуроутворення, що опосередковано свідчить про формування ЗПШ навколо наповнювача.

Крім того, не менш важливим є зменшення інтенсивності на спектрах НКМ, порівняно з матрицею, та розщеплення смуг поглинання при хвильових числах $\nu = 3325,28, 3144,87 \text{ см}^{-1}$ (при $q = 0,050$ мас.ч.); $\nu = 3309,85, 3418,72, 3568,31 \text{ см}^{-1}$ (при $q = 0,500$ мас.ч.); $\nu = 3332,99, 3441,01 \text{ см}^{-1}$ (при $q = 0,100$ мас.ч.) та $\nu = 3178,69, 3302,13 \text{ см}^{-1}$ (при $q = 1,000$ мас.ч.). Це свідчить про інтенсивну взаємодію макромолекул зв'язувача з центрами на поверхні наповнювача, в результаті чого формуються у полімері первинні та вторинні аміни. В результаті у об'ємі матриці утворюється сіткова структура з незначною молекулярною масою, що поліпшує когезійні властивості матеріалів.

Висновки. Встановлено динаміку адгезійних і когезійних властивостей композитів від вмісту часток нанодисперсного алмазу. На кривих залежності адгезійних, фізико-механічних і теплофізичних властивостей епоксидних наноккомпозитів від вмісту наночасток алмазу доведено існування двох максимумів.

Перший максимум виявлено при вмісті часток $q = 0,05$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Механізм поліпшення властивостей композитів, який передбачає появу першого максимуму, зумовлений тим, що за такого наповнення максимально реалізується ефект попередньої ультразвукової обробки композицій. Це приводить до активації міжфазової взаємодії і, як наслідок, поліпшуються властивості матеріалів. Другий максимум виявлено при вмісті часток $q = 0,50 \dots 0,75$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Це зумовлено тим, що в результаті ультразвукової обробки композицій забезпечується не лише рівномірний розподіл часток у об'ємі зв'язувача, але й додатково навколо наповнювача формуються зовнішні поверхневі шари значної товщини й завдяки поліпшеній хімічній міжфазовій взаємодії утворюється сіткова структура матриці з високим ступенем зшивання.

Встановлено оптимальний вміст наноалмазу у композитах з поліпшеними адгезійними властивостями, який складає $q = 0,50$ мас.ч. на 100 мас.ч. олігомера ЕД-20. Такий композит має властивості: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 37,2$ МПа, адгезійна міцність при зсуві – $\tau = 11,3$ МПа, залишкові напруження – $\sigma_3 = 1,1$ МПа. Встановлено оптимальний вміст наноалмазу у композитах з поліпшеними когезійними властивостями, який складає $q = 0,50 \dots 0,75$ мас.ч. на 100 мас.ч. олігомера ЕД-20. Такий композит має властивості: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{3z} = 87$ МПа, модуль пружності при згинанні – $E = 3,3$ ГПа, теплостійкість (за Мартенсом) – $T = 344$ К.

Conclusions. On the basis of experimental results the following can be stated:

The dynamics of adhesion and cohesive properties of composites from the nanodispersed diamond particles content has been found. On the dependence curves of adhesive, physical, mechanical and thermal properties of epoxy nanocomposites on the content of diamond nanoparticles the existence of two peaks, indicating different mechanism of structure composites based on their content has been proved. The first maximum was found at the content of particles $q = 0.05$ m.p. for 100 parts of epoxy oligomer ED-20. The mechanism of improvement of the properties of composites, which provides the appearance of the first peak, is caused by the fact that under such content the effect of ultrasonic pre-treatment of compositions is realized. It promoted the activation of interfractal interactions and, consequently, the material properties. The second maximum is found when the content of particles is $q = 0.50 \dots 0.75$ m.p. for epoxy oligomer ED-20. At this content different mechanism of interfractal interaction of components in the structure formation of composites should be considered. It lies in the fact that as result of ultrasonic treatment of compositions not only a uniform distribution of particles in the volume of binder is provided, but additionally around the filler the outer surface layers of considerable thickness are formed, and due to the improved chemical interfractal interaction the matrix lattice structure with a high degree of cross-linking is formed.

The optimum content of nanodiamonds in composites with the improved adhesion properties, which is $q = 0.50$ m.p. for 100 parts of epoxy oligomer ED-20 has been found. This composite has such properties: adhesive strength in the separation - $\sigma_a = 37.2$ МПа, adhesive strength in shear - $\tau = 11.3$ МПа, residual stresses - $\sigma_3 = 1,1$ МПа.

The optimum content of nanodiamonds in composites with improved cohesive properties is $q = 0.50 \dots 0.75$ m.p. for 100 parts epoxy oligomer ED-20 has been found. This composite has such properties: destructive stress under bending - $\sigma_{3z} = 87$ МПа, modulus of elasticity under bending - $E = 3.3$ GPa, heat (by Martens) - $T = 344$ К.

Список використаної літератури

1. Пономарев, А.Н. Технологии микромодификации полимерных и неорганических композиционных материалов с использованием наномодификаторов фуллероидного типа [Текст] / А.Н. Пономарев // Труды международной конференции ТПКММ, Москва, 27 – 30 августа, 2003 г. – С. 508 – 518.
2. Букетов, А.В. Властивості модифікованих ультразвуком епоксипластів [Текст] / А.В. Букетов, П.Д. Стухляк, І.В. Чихіра. – Тернопіль. – Крок, 2011. – 201 с.

3. Низина, Т.А. Экспериментальные исследования упруго-прочностных характеристик эпоксидных композитов, модифицированных наночастицами [Текст] / Т.А. Низина, П.А. Кисляков, Н.М. Кузнецов // Строительство, архитектура, дизайн, 2009. – Вып. 1 (5). – С. 23 – 32.
4. Сакович, Г.В. Синтез, свойства, применение и производство наноразмерных синтетических алмазов [Текст] / Г.В. Сакович, В.Ф. Комаров, Е.А. Петров // Сверхтвердые материалы, 2002. – № 3. – С. 3 – 18.
5. Строение частиц химически модифицированного наноалмаза детонационного синтеза [Текст] / И.И. Кулакова, В.В. Корольков, Р.Ю. Яковлев, А.В. Карпухин, Г.В. Лисичкин // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИМ ім. В.М. Бакуля НАН України, 2009. – Вип. 12. – С. 299 – 305.
6. Корякина, М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий [Текст] / М.И. Корякина. – М.: Химия, 1988. – 272 с.
7. Рабек, Я.Р. Экспериментальные методы в химии полимеров [Текст]; пер. с англ. под ред. В.В. Коршака. – М.: Мир, 1983. – Ч.1. – 384 с.

Отримано 20.08.2013