

doi: 10.32620/oikit.2024.101.04

УДК 621.763.002.2:678.027.94

І.В. Малков

Структурна модифікація полімерних композиційних матеріалів наночастками

*Національний аерокосмічний університет ім. М. Є. Жуковського
«Харківський авіаційний інститут»*

У статті проведено аналіз сучасного стану проблеми створення наноконструкційного матеріалу на основі полімерних матриць і теоретично обґрунтовано значний вплив наномодифікаторів різної природи на структуру полімерного композиту. Проведено вибір модифікаторів епоксидної матриці, ідентифікована їх структура і дисперсність. Встановлено, що утворення більш однорідної структури приводить до підвищення властивостей полімерних композитів, таких як міцність. Вивчення дослідних зразків модифікованих епоксидних композитів методом рентгенофазового аналізу підтверджує зміну структури композиту. На основі порівняльного аналізу вивчених модифікаторів були вибрані - аеросил, шунгіт і терморозширений графіт з метою простежити якісний та кількісний вплив модифікатора на фізико-хімічні властивості наномодифікованого матеріалу на основі епоксидного компаунда. Вибір обумовлений порівняльною доступністю цих матеріалів і можливістю варіювати фізико-хімічні властивості композиційних матеріалів використанням природних або таких, що випускаються в промислових масштабах наномодифікаторів, що дозволить не збільшувати витрати в порівнянні з дорогими фулереновими вуглецевими модифікаторами. Проведено пошук оптимальних режимів отримання наномодифікованих полімерних композитів. Аналіз рентгенограм серії зразків, модифікованих шунгітом, терморозширеним графітом і аеросилом показує значну зміну в структурі полімерного композитного матеріалу. Зміна інтенсивності максимумів, що характеризують блоки, які структуруються, і відстані між ними в полімері, залежно від кількості модифікатора, що вводиться, дало основу до розробки механізму взаємодії наномодифікаторів з полімерною матрицею. Запропонована модель взаємодії вуглецевих наномодифікаторів з полімерною матрицею на молекулярному рівні. Показано, що в процесі полімеризації беруть участь π -електрони, як компоненти матриці, так і модифікатора. Запропоновано механізм взаємодії наномодифікаторів з епоксидною матрицею на молекулярному рівні. Отримані дані можна використати в технологічному процесі при введенні модифікатора безпосередньо в зв'язуюче і відповідно скоректувати співвідношення «епоксидна матриця:отверджувач».

Ключові слова: епоксидна матриця, модифікатор, наночастки, дисперсність, рентгенофазовий аналіз, рентгенограма, структура композиту, фізико-хімічні властивості матеріалів, полімерні композиційні матеріали.

Вступ

У сучасній авіаційно-космічній техніці однією з проблем залишається зниження ваги конструкцій літальних апаратів. Заміна металевих вузлів на полімерні дозволяє знизити вагу конструкції апаратів на 20-30%. Проте полімерні матеріали повинні поєднувати в собі високу міцність, стійкість до динамічних навантажень і мати якнайменшу вагу. Найбільш перспективними матеріалами стають матеріали на основі скло - і вуглеволоконних наповнювачів з наномодифікованим епоксидним зв'язуючим. Проблемою є пошук ефективного наномодифікатора, розробка технології його введення в матрицю і пошук оптимальних технологій виготовлення деталей і вузлів конструкцій літальних апаратів.

Отриманню полімерних композиційних матеріалів з різними

наномодифікаторами в останнє десятиліття приділяється величезна увага. Про це свідчать обсяги фінансування програм з нанотехнологій провідних країн світу [1]. Щорічно уряд США інвестує в розвиток нанотехнології близько 4,4 млрд. дол., країни Європи - 3,5 млрд. дол., країни Азії - близько 4,0 млрд. дол. У Росії, Білорусі та Україні проводяться щорічні наукові конференції, такі як «Нано-2010», «Нанотехнології і нові матеріали», «Теорія і практика технологій виробництва виробів з композиційних матеріалів і нових металевих сплавів», «Високі технології XXI століття», на яких майже половина доповідей присвячена наномодифікованим полімерним матеріалам.

Перші результати по отриманню і використанню нановуглецевих модифікаторів наведені у роботі американських вчених [2]. Нанотрубки, астралени, фулерени використовувалися ними для модифікації епоксидних смол. Кількість наномодифікатора була від 20 до 60 %. Ці модифікатори надзвичайно дорогі, технологія їх отримання прецезіонна. Проте, саме астралени та фулерени - структурні різновиди вуглецю і нині широко вивчаються. Особливий інтерес являє собою C_{60} , пропонується вченими до застосування від медицини до аерокосмічної промисловості [2-4].

Особливість нановуглецю полягає в поверхні часток (до $300 \text{ м}^2 / \text{г}$), активних за рахунок вільних π -електронів.

Вчені Росії пропонують дешевші методи отримання нановуглецю [4, 5]. Отримуваний ультрадисперсний алмазний порошок (УДА) містить як алмазну, так і графітову складову (УДА-Г) [4].

Найбільш перспективним для застосування в промисловому масштабі пропонується шунгіт - мінерал, до складу якого входить від 30 до 70% нановуглецю [6].

Модифікація епоксидної смоли C_{60} , УДА і шунгітом значно покращує фізико-механічні характеристики: за даними робіт [2,4,6] межа міцності при розриві і межа міцності при зрушенні збільшується на 30%.

Проте, більшість авторів не розглядають механізм взаємодії наномодифікаторів з матрицею на молекулярному рівні, обмежуючись ствердженням зміни структури, хоча не лише експериментальні результати, але і теоретична їх інтерпретація можуть забезпечити раціональний технологічний процес.

Метою роботи є удосконалення технології отримання полімерних композиційних матеріалів з поліпшеними фізико-механічними характеристиками за допомогою модифікації наночастками. У роботі вирішені наступні завдання: вибір і ідентифікація нанорозмірних матеріалів (алмазний порошок, шунгіт, аеросил) методом рентгенофазового аналізу; відпрацювання технології введення різних наномодифікаторів в епоксидну матрицю; вивчення структури і фізико-механічних властивостей зразків матеріалів; визначення механізму взаємодії наномодифікаторів з епоксидною матрицею і наповнювачем.

Вибір і ідентифікація модифікаторів епоксидної матриці

Об'єктом дослідження були модифікатори різної природи - аеросил і вуглецеві матеріали - (алмазний порошок, шунгіт, графіт) з різною структурою. Метод досліджень - рентгеноструктурний аналіз. Рентгенограми отримані на дифрактометрі ДРОН-2, випромінювання $\text{CuK}\alpha$.

Ідентифікація зразків проводилася з використанням таблиць [7]. Розрахунок міжплощинних відстаней (d) визначали по рівню Вульфа-Брега:

$$2 \sin \theta = \frac{\lambda}{d}, \quad (1)$$

Дисперсність порошків була розрахована за формулою:

$$\beta = \xi \lambda / D \times \cos \theta, \quad (2)$$

де θ - кути відображення «у підшви»;

D - серединний розмір кристалітів;

ξ - множник, що враховує форму часток і індекси відбиваючої площини, оскільки діапазон змін від 0,98 до 1,39, на практиці прийнято вважати $\xi=1$;

β - інтегральна ширина;

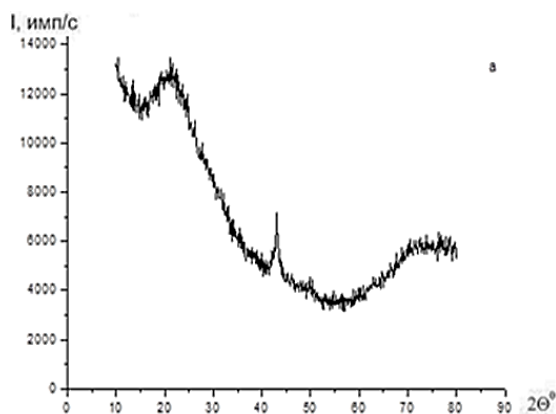
λ - довжина хвилі випромінювання.

Використовуваний нами метод найчастіше застосовується для визначення дисперсності кристалітів коксу, що мають дископодібну форму з товщиною 2-5 нм і діаметром 5-12 нм [8].

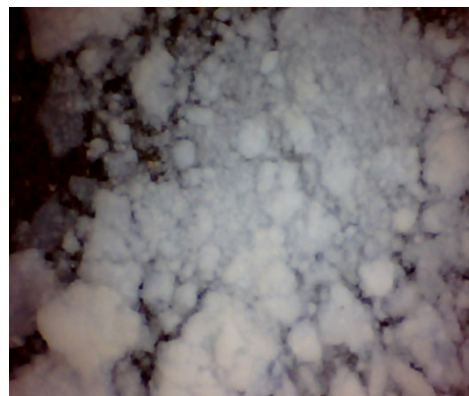
Дані розмірів кристалів, розраховані по розширенню ліній на рентгенограмі задовільно співпадають з даними електронної мікроскопії.

Ідентифікація модифікаторів по рентгенограмах показала наступне:

а) на рентгенограмі аеросилу (рис.1), виразно відображаються рефлекси від площин 101; 112; 100, що відповідає кристалічній структурі SiO_2 гексагональної модифікації. Домішкові лінії не ідентифікувалися. Дисперсність порошків до 5 нм.



а



б

Рис. 1. Рентгенограма (а) та мікроструктура (б) аеросилу А-300

б) на рентгенограмі (рис.2) ультрадисперсний алмазографітний порошок (УДАГ) містить дві кристалічні структури вуглецю - алмазну і графітову. Співвідношення алмазної та графітової складової приблизно 4:1. Дисперсність становила 5-10 нм, що узгоджується з даними роботи [4]. Індекси площин виразно визначаються і дані в таблиці 1.

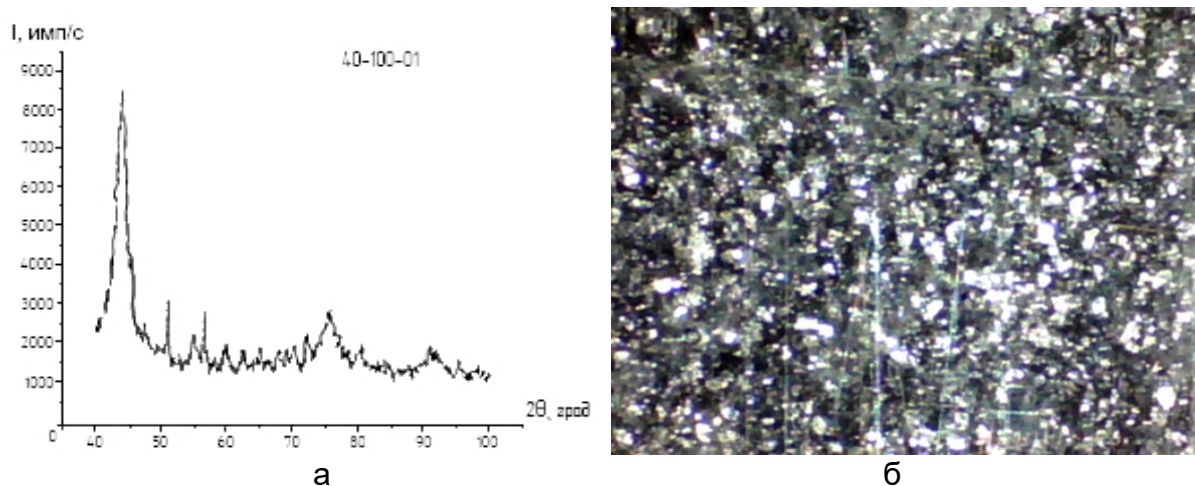


Рис. 2. Рентгенограма (а) та мікроструктура (б) нанонаповнювача УДАГ

Таблиця 1

Розшифровка рентгенограм

Інтенсивність	Індекси (h, k, l)	Тип
100	111	A
22	220	A
11	311	A

в) на рентгенограмі шунгіту (рис. 3) – природного матеріалу, міститься від 30 до 70% вуглецю. У шунгіті, використаному в нашому експерименті міститься вуглець в одному з різновидів, - графіті. Матеріал текстурований з чітко вираженою орієнтацією графіту за площиною 002; 004 зі змістом SiO₂ більш 50%.

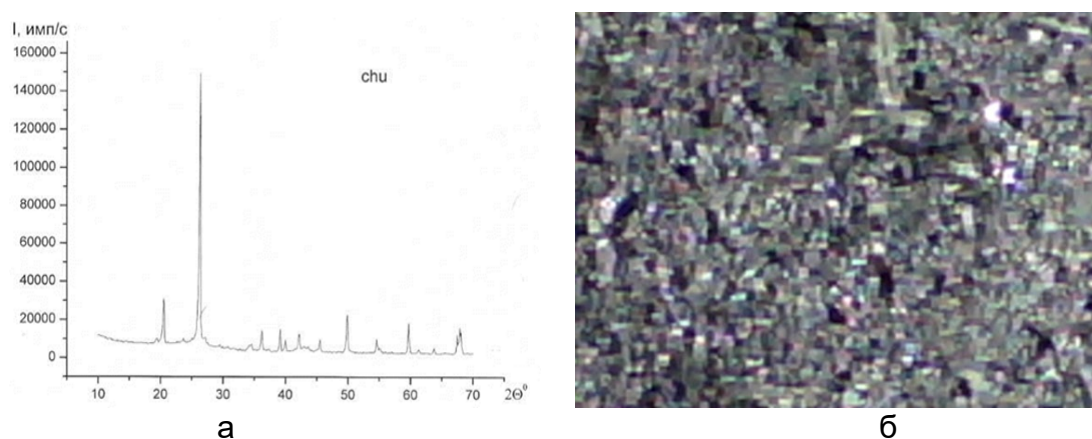


Рис. 3. Рентгенограма (а) та мікроструктура (б) шунгіту

г) терморозширений графіт (ТРГ), що випускається промисловістю України, має таку ж кристалічну структуру, що і «Тауніт» (рис. 4).

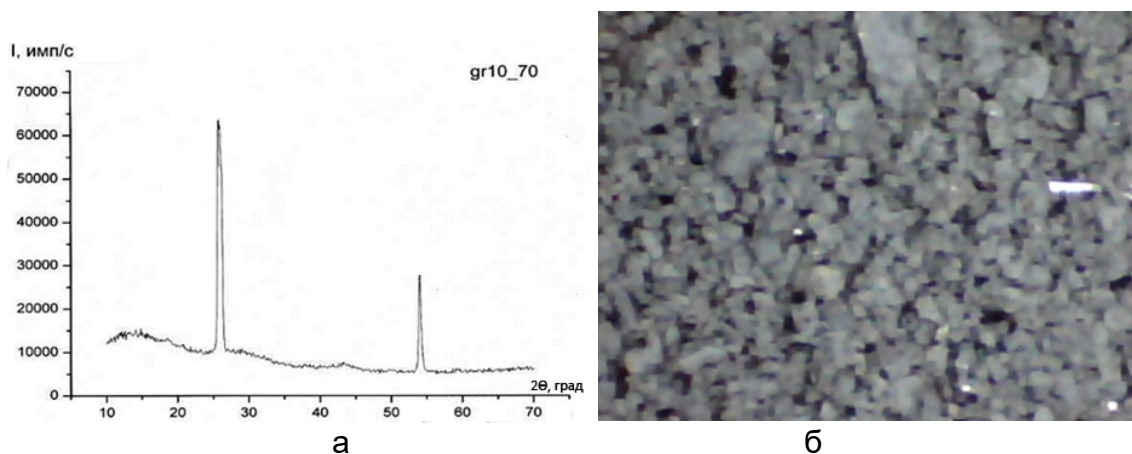


Рис. 4. Рентгенограма (а) та мікроструктура (б) терморозширеного графіту

Шунгіт, на відміну від терморозширеного графіту, має значну кількість домішок (таблиця 2).

Таблиця 2

Кількість домішок у шунгіті, %

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S	C	H ₂ O крис.
57,0	0,2	4,0	2,5	1,2	0,3	0,2	1,5	1,2	30,0	1,7

Провівши порівняння вивчених модифікаторів, нами були вибрані – аеросил, шунгіт і терморозширений графіт з метою простежити кількісний і якісний вплив модифікатора на фізико-хімічні властивості наномодифікованого матеріалу на основі епоксидного компаунда.

Цей вибір обумовлений порівняльною доступністю цих матеріалів і можливістю варіювати фізико-хімічні властивості композиційних матеріалів використанням природних або таких, що випускаються в промислових масштабах наномодифікаторів, що дозволить не збільшувати витрати в порівнянні з дорогими фулереновими вуглецевими модифікаторами.

Пошук оптимальних режимів отримання наномодифікованих полімерних композитів

Об'єктом дослідження вибрані полімерні матеріали на основі епоксидної смоли, наномодифікованих: а) аеросилом; б) шунгітом; в) терморозширеним графітом; г) алмазним порошком.

Епоксидні смоли – це продукти поліконденсації епіхлоргідрину з поліатомними фенолами. Активними групами, що беруть участь в процесі полімеризації, в даному випадку утворення сітчастої структури при введенні отверджувача являють: епоксидну $\text{CH}(\text{CH}_2)\text{O}$ і гідроксильну OH групи.

Отверджувачем служив гексаметилендіамін (ГМДА) - $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$. Згідно з літературними даними найбільший ефект отримували при співвідношенні матриця-модифікатор 100: (1-10) ваги %. Для з'ясування механізму взаємодії матриці з твердою фазою модифікатора нами були отримані серії зразків зі змістом модифікаторів від 1 до 20 % (таблиця 3).

Співвідношення матриця:модифікатор

Модифікатор	На 100 вес % матриці							
	1	2	3	4	5	6	10	20
Аеросил	+	+	+	+	+			
Шунгіт	+	+	+	+	+		+	+
Графіт	+	+	+	+	+	+	+	+
Алмазний порошок		+			+		+	+

Висушений модифікатор вводили у отверджувач, ретельно перемішували і витримували при температурі $t=120^{\circ}\text{C}$ до припинення виділення пухирів повітря. Затвердіння зразків проводили за наступним режимом:

- на повітрі ($20-40^{\circ}\text{C}$) - 6 годин + 5 годин при температурі 120°C .

Про зміну в структурі судили за зміною інтенсивності ліній на рентгенограмах. На рис. 5 наведена рентгенограма полімерної матриці ЕДТ-10 без модифікаторів. Максимуми вказують на стабільну структуру з відстанню $4,52 \text{ \AA}$ між блоками.

Введення аеросилу до 5% не призводить до зміни основної відстані, але знижує інтенсивність. Ймовірно, дисперсність SiO_2 дозволяє впровадитися в сітчасту структуру матриці (рис. 6). Такий же ефект спостерігали при введенні 2% алмазного порошку (рис. 7).

Модифікаторам шунгіту і терморозширеному графіту приділена особлива увага, так як механізм взаємодії вуглецевих наповнювачів з епоксидною матрицею не з'ясований, а саме співвідношення «модифікатор: матриця» є визначальним для отримання композитних матеріалів з поліпшеними фізико-механічними властивостями.

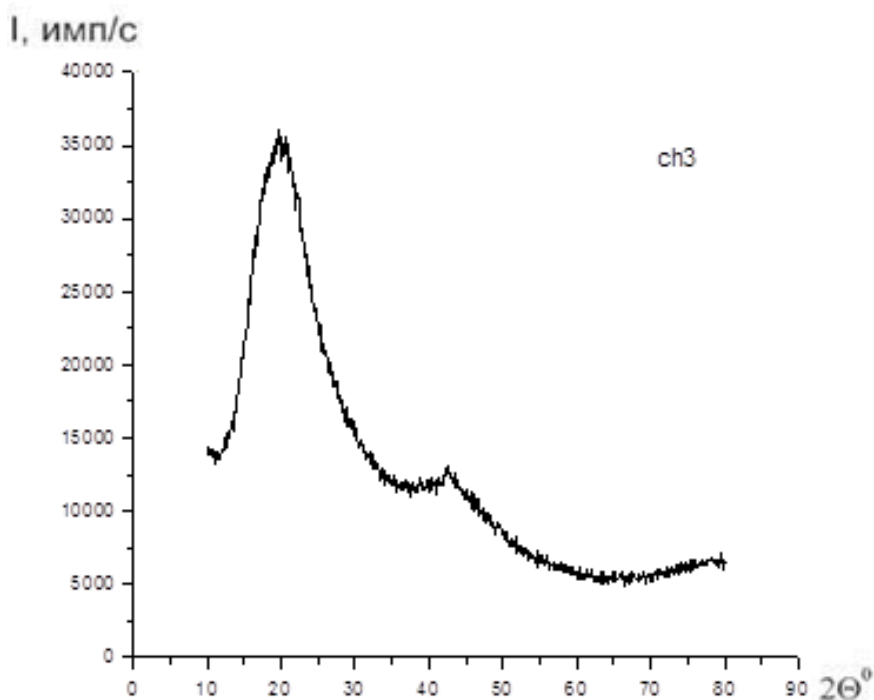


Рис. 5. Рентгенограма епоксидної матриці ЕДТ-10 без модифікатору

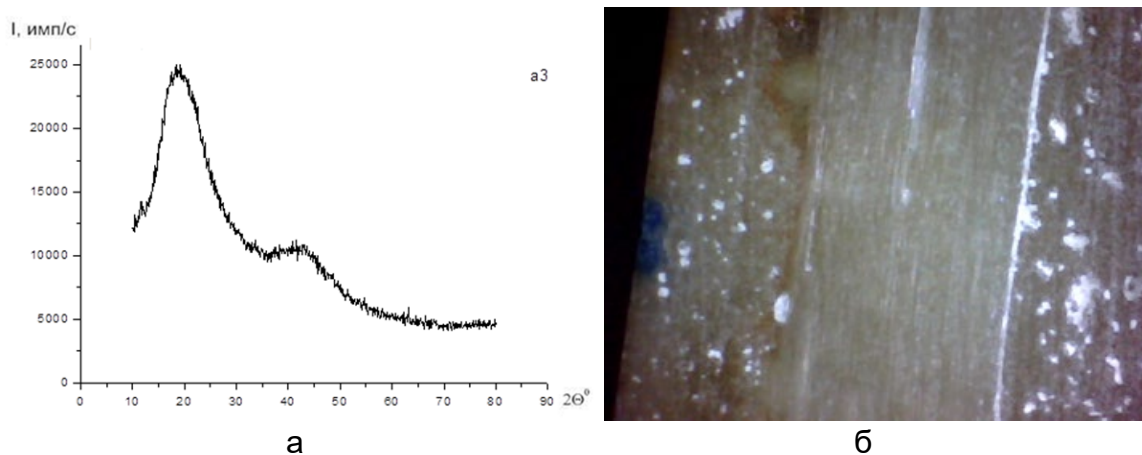


Рис. 6. Рентгенограма (а) та мікроструктура епоксидної матриці ЕДТ-10 +3% аеросилу (б)

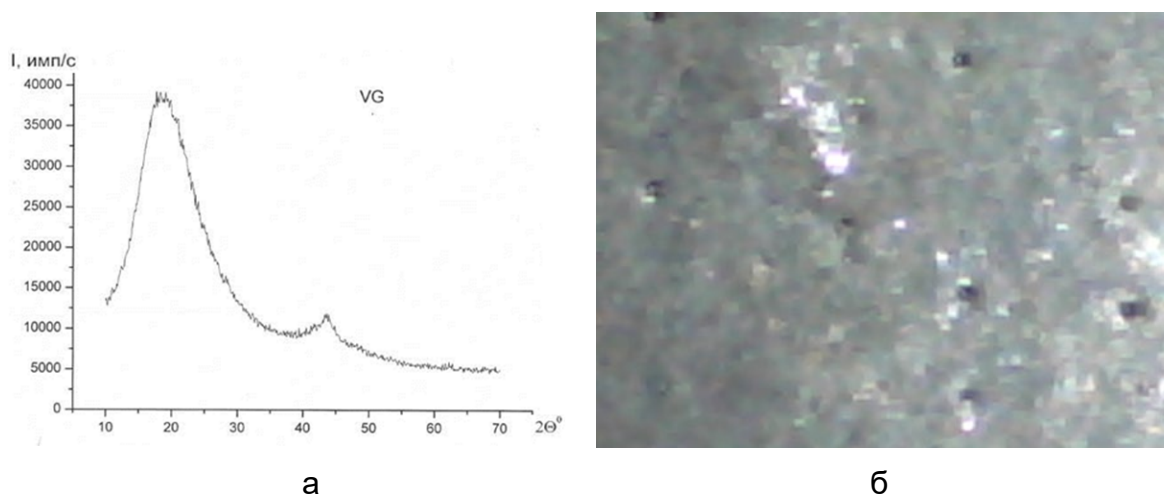


Рис. 7. Рентгенограма епоксидної матриці ЕДТ-10 + 2% нанонаповнювача УДАГ

Аналіз рентгенограм серії зразків, модифікованих шунгітом, терморозширеним графітом і аеросилом показує значну зміну в структурі полімерного композитного матеріалу.

Зміна інтенсивності максимумів, що характеризують блоки, які структуруються, і відстані між ними в полімері, залежно від кількості модифікатора, що вводиться, дало основу до розробки механізму взаємодії наномодифікаторів з полімерною матрицею.

Механізм взаємодії наномодифікаторів з епоксидною матрицею

Механізм взаємодії модифікаторів з полімерною матрицею розглядався у двох планах: а) на молекулярному рівні і б) вплив структури на фізико-механічні властивості наномодифікованих композитів.

Враховуючи, що метиленові містки, які розділяють ароматичні ядра, порушують сполучення в полімерах, погіршуючи їх електрофізичні властивості, багато дослідників вивчали можливість отримання полімерів, в яких ароматичні цикли були б розділені гетероатомами О, N, S та ін., що мають на зовнішніх орбітах неспарені електрони, які взаємодіють з π-електронами бензолових ядер

і, не порушують їх сполучень.

У органічних сполуках існують окрім міцних хімічних зв'язків водневі зв'язки в самих молекулах, так і між ланцюгами або блоками молекул.

Електростатична теорія вказує на взаємний вплив молекул. Якщо в поле одних молекул потрапляє інша молекула, то залежно від розмірів і відстаней між ними (l) інтенсивність електростатичного поля (E) може досягати величезних розмірів:

$$E = \frac{e}{r^2}. \quad (3)$$

Оскільки введення модифікатора здійснюється в твердій фазі, зручно розглянути взаємодію модифікатора з матрицею відносно теорії кристалічного поля і теорії молекулярних орбіталей (ТМО).

ТМО розглядає такі молекулярні орбіталі наявні в цьому з'єднанні, який розподіл електронної щільності цих орбіталей і яка енергія електронів на їх орбіталах. Молекулярні орбіталі розповсюджуються по всьому об'єму молекули і охоплюють ядра усіх атомів, що входять в молекулу. Тому фізична суть ТМО може бути пояснена таким чином - електрон може знаходитися у будь-якій точці молекули, хоча поблизу атомних ядер характер його руху такий, як у вільному атомі. Молекулярні орбіталі включають s , p , d зв'язки, але можуть бути випадки і утворення π -зв'язків.

Молекула епоксидної смоли окрім вказаних активних груп - епокси і гідроксильні має ароматичні ядра з π -сполученими зв'язками і подвійні і одинарні $C-H$ зв'язки.

При введенні отверджувача відбувається утворення сіток, блоків, величина яких визначається різними умовами проведення експерименту (температура смоли, отверджувач, порушення стехіометричного співвідношення «смола: отверджувач», режимів затвердіння), а саме величина блоків, їх досконалість і визначає механічні властивості композиційного матеріалу. Визначити міру полімеризації можна шляхом інфрачервоної спектроскопії.

Оточення молекулами, що містять групи амінів призводить до зміни ліній валентних коливань $C=N$ їх зміщенню, зміні інтенсивності і появи нових ліній [9].

Для зменшення крихкості, збільшення пластичності і водостійкості епоксидних полімерів вводять мінеральні добавки. Силікати мають жорстку просторову структуру при співвідношенні «ЕД: силікат» (100: 0,5-25%), а механізм їх взаємодії являє собою науковий інтерес. Отриманий епоксидно-мінеральний продукт характеризується наступною молекулярною структурою: в IR -спектрі зменшується інтенсивність смуг 870 і 920 cm^{-1} (деформаційні коливання $C-C$); збільшується інтенсивність смуги 1420 cm^{-1} (деформаційні коливання CH_2 у CH_2-CO епоксидній групі), що свідчить про зменшення кількості епоксидних груп в композиції і пов'язане з розкриттям CH_2-CO циклу. Особливий інтерес представляє смуга поглинання 1100 cm^{-1} , яку можна інтерпретувати як утворення нового зв'язку $Si-O-C$ і смуга в області 3400 cm^{-1} , яка показує збільшення концентрації OH -групи, що бере участь в утворенні внутрішньо молекулярного зв'язку.

Механізм взаємодії епоксидної смоли з силікатами показав незначний вплив SiO_2 на електронну структуру молекул композиту. Це пояснюється відсутністю «вільних» електронів на стійкій структурі полісилікату.

Введення модифікаторів на основі вуглецю також використовуються для надання епоксидним композитам цілого ряду поліпшених характеристик.

Вуглецеві матеріали як штучно вирощені або отримані шляхом термічного розкладання вуглеводнів, так і природні (шунгіт) у своїй основі містять графітову структуру вуглецю.

Вона характеризується наявністю «вільних» електронів, які можуть створювати гібридне π -сполучення з електронами молекул смоли і отверджувача.

Незвичайна електронна структура фулеренів пояснюється наявністю великої кількості слабо зв'язаних і делокалізованих валентних електронів. У роботі [10] наведені дані про електронну структуру фулеренів - над поверхнею фулеренів відбувається перекриття P_z орбіталей атомів вуглецю з утворенням π -полос, реєстрованих рентгенівською емісійною спектроскопією.

Електронна структура терморозширеного графіту відома, вона така ж, як у шарях Sp^2 гібридизація атомів вуглецю і P_z орбітами утворюють над шарами π -сполучені зв'язки (бічне перекриття P_z орбіталей).

Розгляд електронної структури молекули епоксидної смоли показує, що епокси група і група ОН після введення отверджувача не є активними. У електронній взаємодії можуть брати участь лише неспарені електрони азоту отверджувача.

Кількісне співвідношення «смола: отверджувач: модифікатор» було оцінено за результатами експерименту.

За відомими методами в епоксидну смолу ЕД-20 вводили різні модифікатори: алмазний порошок (А), шунгіт (Ш), терморозширений графіт (ТРГ) у кількості 2-10 ваги %.

Співвідношення атомів азоту в ГМДА 30%, тобто співвідношення «ЕД: ГМДА: модифікатор» - 100: 13: 4.

При такому співвідношенні «працюють» неспарені електрони азоту, утворюючи сполучення π -електронів азоту з π -електронами вуглецю. Експеримент показав зміну електропровідності полімерної композитної матриці на 3 порядки без зміни структури полімеру, якщо кількість наномодифікатора в перерахунку на вуглець не перевищувала 4%.

Подальше збільшення модифікатора, що вводиться, призводить до зниження електропровідності. Ймовірно, це погіршує π -сполучення активних груп, що підтверджується зміною структури полімеру.

На підставі літературних і експериментальних даних нами запропонований механізм взаємодії вуглецевих наномодифікаторів з полімерною матрицею на молекулярному рівні, а саме утворення систем π -сполучення P_z електронів вуглецю у модифікаторі з неподіленою парою атомів азоту в матриці [11,12].

Автор [13], досліджуючи міцні характеристики полімерів епоксидних амінів, робить висновок про неоднорідність структуроутворення - наявність сіток з незавершеною фазовою сегрегацією. Утворення топологічних дефектів і поява сіток з більшою молекулярною масою сприяє збільшенню міцності.

Автор стверджує, що сегрегація компонентів експериментально не виявляється ні методами спектроскопії, ні методом електро-термічного аналізу і диференціальної скануючої калориметрії. Це і підтверджує модерністський підхід до нерівноважної системи - синергетики - самоорганізацію і самодезорганізацію систем [14].

Наночастки проявляють тенденцію до утворення агрегатів з розмірами до 300 нм і навіть агломератів з розмірами до 3000 нм. При цьому структура агрегату з сильно пов'язаними наночастками при деформації допускає їх поворот і

ковання, на що витрачається енергія тріщини, що розвивається, обумовлюючи підвищення міцності матеріалу. Тріщина швидко просувається при малій кількості модифікатора, а збільшення кількості агрегатів заважає просуванню тріщин, реалізуючи зміцнюючий ефект.

Нині немає єдиного підходу до опису механізму взаємодії наномодифікаторів з полімерною матрицею.

Нами запропоновано механізм взаємодії наномодифікаторів з епоксидною матрицею на молекулярному рівні.

Отримані дані можна використати в технологічному процесі при введенні модифікатора безпосередньо в смола і відповідно скоректувати співвідношення «епоксидна матриця: отверджувач».

Висновки

1. Проведено аналіз сучасного стану проблеми створення наноконпозиційного матеріалу на основі полімерних матриць і теоретично обґрунтовано значний вплив наномодифікаторів різної природи на структуру полімерного композиту.

2. Зроблений вибір наномодифікаторів, ідентифікована їх структура і дисперсність.

3. Встановлено, що утворення більш однорідної структури приводить до підвищення властивостей полімерних композитів, таких як міцність.

4. Вивчення дослідних зразків модифікованих епоксидних композитів методом рентгенофазового аналізу підтверджує зміну структури композиту.

5. Запропонована модель взаємодії вуглецевих наномодифікаторів з полімерною матрицею на молекулярному рівні. Показано, що в процесі полімеризації беруть участь π -електрони, як компоненти матриці, так і модифікатора.

6. Запропонований механізм взаємодії наномодифікаторів з епоксидною матрицею на молекулярному рівні.

Список літератури

1. Лященко, В. И., Жихарев, И. В., Павлов, К. В., Бережная, Т. Ф. Большая книга о малом наномире - Луганск: «Альмаматер», 2008. - 580 с.

2. A. Bogdanovich et al. Fabrication and Mechanical characterization of Carbon Nanotube Yarn, 3-D Braids and Their Composites. SAMPE Journal.Vol. 43 №1, 2007, p.6–17.

3. Пономарев, А. Н., Никитин, В. А., Шахматов, Б. А. и др. Астролены - углеродные наномодификаторы фуллероидного типа // Труды 4-й Международной конференции «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов» - М. : Знание, 2006. – С. 147–154.

4. Пузырь, А. П., Бондарь, В. С. и др. Модифицированные наноалмазы детонационного синтеза: фракционирование, свойства, варианты применения // Труды 4-й Международной конференции «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов» - М.: Знание, 2006. – С. 649–653.

5. Шпак, А. П., Рудь, А. Д. и др. Синтез углеродных наноматериалов электровзрывным методом. «НАНО-2008», Минск. // Материалы конференции,

«Наноструктурные материалы»- Минск, 2008. - С.148-156.

6. Гуняев, Г. М., Начинина, Г. В., Ковалевский, И. А. Использование природных шунгитов для упрочнения и придания проводящих свойств конструкционным углепластикам // Труды 4-й Международной конференции «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов» - М.: Знание, 2006. – С. 102–106.

7. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов – М.: Изд-во физ-мат. литературы, 1961, – 863 с.

8. Уманский, Я. С. и др. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. - М. : Металлургия, 1982, – 631 с.

9. Букетов, А. А. Закономірності впливу обробки енергетичними полями зв'язуючого і наповнювача на властивості епоксикомпозитних матеріалів для захисних покриттів. Автореферат докт. дис.: - К., 2007. – 45 с.

10. Журавлёв, В. И. Синерго-квантовые представления о хаосе и физическом вакууме / Практическая философия, 2005. - №1. - С. 195-209.

11. Малков, И. В., Бондарь, Л. П., Сыровой, Г. В. Физико-химические основы наномодификации полимеров// Вісник Кременчуцького державного політехнічного університету імені Михайла Остроградського. - Кременчук: КДПУ, 2008.- Вип. 5/ 2008 (52) частини 1. – С. 70–71.

12. Malkov, I., Bondar, L., Makukhin, A., Syrovoy, G. Properties of epoxy materials with different nano-modifiers // ТЕКА.Commission of motorization and power industry in agriculture Lublin university of technology. Lublin, 2010. – p.28-32.

13. Михальчук, В. М. Структурна модифікація оптично-прозорих густосітчастих епоксидних полімерів. Автореферат докт. дис.: – К.,1999. – 43 с.

14. Малков, И. В., Макухин, А. Г., Бондарь, Л. П. Модернизм в науке: нанотехнологии // Вісник Кременчуцького державного політехнічного університету імені Михайла Остроградського. - Кременчук: КДПУ, 2008. – Вип. 5/ 2008 (52) частини 1. – С. 72–73.

References

1. Lyashenko, V. I., Zhiharev, I. V., Pavlov, K. V., Berezhnaya, T. F. Bolshaya kniga o malom nanomire - Lugansk: «Almamater», 2008. - 580 s.

2. A. Bogdanovich etal. Fabrication and Mechanical characterization of Carbon Nanotube Yarn, 3-D Braids and Their Composites. SAMPE Journal.Vol. 43 №1, 2007, p.6–17.

3. Ponomarev, A. N., Nikitin, V. A., Shahmatov, B. A. i dr. Astroleny - uglerodnye nanomodifikatory fulleroidnogo tipa // Trudy 4-j Mezhdunarodnoj konferencii «Teoriya i praktika tehnologij proizvodstva izdelij iz kompozicionnyh materialov i novyh metallicheskih splavov» - M. : Znanie, 2006. – S. 147–154.

4. Puzyr, A. P., Bondar, V. S. i dr. Modificirovannye nanoalmazy detonacionnogo sinteza: frakcionirovanie, svojstva, varianty primeneniya // Trudy 4-j Mezhdunarodnoj konferencii «Teoriya i praktika tehnologij proizvodstva izdelij iz kompozicionnyh materialov i novyh metallicheskih splavov» - M.: Znanie, 2006. – S. 649–653.

5. Shpak, A. P., Rud, A. D. i dr. Sintez uglerodnyh nanomaterialov elektrovzryvnym metodom. «NANO-2008», Минск. // Materialy konferencii, «Nanostруктурные материалы»- Минск, 2008. - S.148-156.

6. Gunyaev, G. M., Nachinina, G. V., Kovalevskij, I. A. Ispolzovanie prirodnyh shungitov dlya uprochneniya i pridaniya provodyashih svojstv konstrukcionnym

ugleplastikam // Trudy 4-j Mezhdunarodnoj konferencii «Teoriya i praktika tehnologij proizvodstva izdelij iz kompozicionnyh materialov i novyh metallicheskih splavov» - M.: Znanie, 2006. – S. 102–106.

7. Spravochnik po rengenostrukturnomu analizu polikristallov – M.: Izd-vo fiz-mat. literatury, 1961, – 863 s.

8. Umanskij, Ya. S. i dr. Kristallografiya, rengenografiya i elekt-ronnaya mikroskopiya. - M. : Metallurgiya, 1982, – 631 s.

9. Buketov, A. A. Zakonomirnosti vplivu obrobki energetichnimi polyami zv'yazuyuchogo i napovnyuvacha na vlastivosti epoksikompozitnih materialiv dlya zahisnih pokrittiv. Avtoreferat dokt. dis.: - K., 2007. – 45 s.

10. Zhuravlyov, V. I. Sinergo-kvantovye predstavleniya o haose i fizicheskom vakuume / Prakticheskaya filosofiya, 2005. - №1. - S. 195-209.

11. Malkov, I. V., Bondar, L. P., Syrovoy, G. V. Fiziko-himicheskie osnovy nanomodifikacii polimerov// Visnik Kremenchuckogo derzhavnogo politehnichnogo universitetu imeni Mihajla Ostrogradskogo. - Kremenchuk: KDPU, 2008.- Vip. 5/ 2008 (52) chastini 1. – S. 70–71.

12. Malkov, I., Bondar, L., Makukhin, A., Syrovoy, G. Properties of epoxy materials with different nano-modifiers // TEKA.Commission of motorization and power industry in agriculture Lublin university of texnology. Lublin, 2010. – r.28-32.

13. Mihalchuk, V. M. Strukturna modifikaciya optichno-prozorih gusto-sitchastih epoksidnih polimeriv. Avtoreferat dokt. dis.: – K.,1999. – 43 s.

14. Malkov, I. V., Makuhin, A. G., Bondar, L. P. Modernizm v nauke: nanotehnologii // Visnik Kremenchuckogo derzhavnogo politehnichnogo universitetu imeni Mihajla Ostrogradskogo. - Kremenchuk: KDPU, 2008. – Vip. 5/ 2008 (52) chastini 1. – S. 72–73.

Надійшла в редакцію 21.10.2024, розглянута на редколегії 21.10.2024.

Structural modification of polymer composite materials with nanoparticles

The article analyzes the current state of the problem of creating a nanocomposite material based on polymer matrices and theoretically substantiates the significant influence of nanomodifiers of different nature on the structure of the polymer composite. Modifiers of the epoxy matrix were selected, their structure and dispersion were identified. It was found that the formation of a more homogeneous structure leads to an increase in the properties of polymer composites, such as strength. The study of prototypes of modified epoxy composites by X-ray phase analysis confirms a change in the structure of the composite. Based on a comparative analysis of the studied modifiers, aerosil, shungite and thermally expanded graphite were selected in order to trace the qualitative and quantitative effect of the modifier on the physicochemical properties of the nanomodified material based on the epoxy compound. The choice is due to the comparative availability of these materials and the ability to vary the physicochemical properties of composite materials using natural or industrially produced nanomodifiers, which will allow not to increase costs compared to expensive fullerene carbon modifiers. A search for optimal modes for obtaining nanomodified polymer composites was conducted. Analysis of X-ray patterns of a series of samples modified with shungite, thermally expanded graphite and aerosil shows a significant change in the structure of the polymer composite material. Changes in the intensity of

the maxima characterizing the structured blocks and the distances between them in the polymer, depending on the amount of the introduced modifier provided the basis for developing a mechanism for the interaction of nanomodifiers with the polymer matrix. A model for the interaction of carbon nanomodifiers with the polymer matrix at the molecular level is proposed. It is shown that π -electrons of both the matrix component and the modifier participate in the polymerization process. A mechanism for the interaction of nanomodifiers with the epoxy matrix at the molecular level is proposed. The obtained data can be used in the technological process when introducing a modifier directly into the binder and adjusting the "epoxy matrix:hardener" ratio.

Keywords: epoxy matrix, modifier, nanoparticles, dispersion, X-ray phase analysis, X-ray pattern, composite structure, physicochemical properties of materials, polymer composite materials.

Відомості про авторів:

Малков Ігор Владиславович – доктор технічних наук, професор, професор каф. 103 «Проектування літаків та вертольотів» Національного аерокосмічного університету ім. М.Є. Жуковського «Харківський авіаційний інститут», Україна, e-mail: i.malkov@khai.edu

About the Authors:

Malkov Igor – Doctor of Technical Sciences, Professor, Dep. №. 103 "Aircraft and Helicopter Design", National Aerospace University "KhAI", Ukraine, e-mail: i.malkov@khai.edu