

П. П. Савчук

## Пластмасографічний метод аналізу структур епоксидних композитів

(Представлено академіком НАН України А. Г. Косторновим)

*Наводиться вдосконалена методика аналізу мікроструктур епоксидних композитів. Показано приклади ефективного її застосування та рекомендації щодо розвитку цієї тематики.*

**Постановка проблеми.** При створенні нових та вдосконаленні існуючих полімерних композиційних матеріалів (ПКМ), зокрема на основі епоксидних смол, поряд із аналізом їх фізико-механічних та експлуатаційних властивостей важливим моментом є вивчення структури розроблених систем. Методи електронної мікроскопії (аналіз фрактрограм зламу, рентгенофазовий аналіз тощо) на сьогодні активно застосовуються в світовій практиці при проведенні такого роду досліджень [1].

Одним з найбільш доступних візуальних способів оцінки мікро- та макроструктурних параметрів ПКМ є метод пластмасографічного аналізу — пластмасографії. Він дозволяє найбільш ретельно та реалістично оцінити характер розташування структурних складових, їх морфологію та геометрію, особливості взаємодії на межі розділу фаз, а також виявити мікро- та макродефекти структури тощо.

Аналіз літературних даних [1–3], вивчення досвіду роботи металографічних та матеріалознавчих лабораторій, а також результати багаторічних досліджень при створенні нових епоксидних композитів показали, що труднощі виготовлення шліфів з ПКМ пов'язані, насамперед, із їх властивостями. Зокрема, вони є яскраво вираженими анізотропними матеріалами із значним перепадом фізико-механічних характеристик між полімерною матрицею і наповнювачами. Тому при шліфуванні і поліруванні в результаті мікроруйнувань на їх поверхні в мікрооб'ємах формується механічно пошкоджений шар та концентруються деформовані фрагменти у вигляді стихійних конгломератів, без повного видалення яких мікроструктура ПКМ не може бути контрастною, чітко відображеною, а, отже, ретельно дослідженою.

Ці проблеми особливо актуальні при мікроаналізі шліфів з графітонаповнених епоксидних композиційних систем через інтенсивне розмазування графіту на робочій поверхні, що потребує розробки ефективного механізму видалення утворених фрагментів.

Методи, які засновані на видаленні механічно пошкодженого шару шляхом розчинення присутніх на поверхні часток, не можуть бути використані, оскільки цьому процесу завжди передують набухання і зміна вихідної структури матеріалів. Хімічне травлення поверхонь також неефективне. Електролітичне полірування та електролітичне травлення були розроблені для м'яких металів [4].

Тому розробка і вдосконалення ефективних за своєю інформативністю способів пластмасографічного аналізу є актуальним завданням сучасного матеріалознавства.

Одним із варіантів вирішення цієї проблеми є комплексний механо-хімічний вплив на досліджувані поверхні. Оскільки ПКМ, як правило, є діелектриками, то було припущено, що

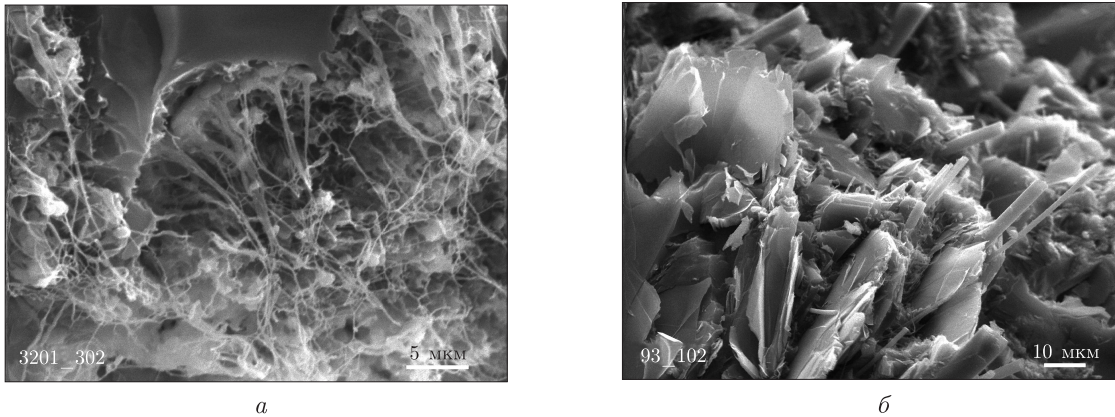


Рис. 1. Фрактограма зламу (а) та мікроструктура (б) епоксидного композиту

електролітичні методи в цьому випадку можуть бути замінені на обробку поверхні шліфів з епоксидних композиційних матеріалів в полі високочастотного газового розряду. Надалі перевіряли можливість остаточного видалення часток під впливом ультразвукової обробки.

**Матеріали і методи досліджень.** Як матеріал основи використали епоксидно-діанову смолу марки ЕД-20, яку структурували поліетиленполіаміном в присутності кремнійорганічних модифікаторів [5]. Для наповнення системи застосовано комплекс функціональних наповнювачів, один із яких графіт.

Для вдосконалення методу пластмасографічного аналізу епоксидних композитів за основу вибрано технологію отримання зображень структур ПКМ, наведену в роботі [4], та методи металографії.

Дослідження отриманих макро- та мікроструктур епоксидних композитів проводили на оптичному мікроскопі МБС-9 при збільшенні ( $\times 30 \dots 100$ ) та металографічному мікроскопі МІМ-10 ( $\times 100 \dots 600$ ).

Фрактограми зламу аналізували на скануючому електронному мікроскопі SUPERPROBE 733 (фірми JEOL, Японія) при прискорювальній напрузі 25 кВ.

**Обговорення результатів.** Структуру найбільш типового епоксидного композиту з ряду розроблених ПКМ зображено на рис. 1. Фрактограма зламу (рис. 1, а) та зображення мікроструктури матеріалу (рис. 1, б) на основі епоксидного полімеру та функціональних наповнювачів характеризують отриману систему з позицій її однорідності, просторової орієнтації структурних елементів, взаємодії та взаємовпливу представлених інгредієнтів, дефектності тощо. Априорі, в комплексі з параметрами якісного аналізу це дозволяє сформуванню відповідну оцінку величини та стабільності отриманих властивостей. Наведені ілюстрації також підтверджують ефективність вибраної технології одержання композиту (зокрема, доцільність ступінчастого режиму термічної обробки), оскільки демонструють присутність мінімальної кількості для такої системи пор, їх величину, а також відповідну орієнтованість часток волокнистого наповнювача — вуглецевого волокна.

Однак видимі навіть неозброєним оком дефекти-включення на поверхні шліфа та пори, забруднені продуктами спрацювання при підготовці зразків, не дозволяють повною мірою оцінити характер взаємодії на межі полімер — наповнювачі та геометричні параметри часток за їх профілем.

У результаті експериментальних досліджень запропоновано вдосконалену методологію одержання зображення поверхні шліфа після його виготовлення, що полягає в наступно-

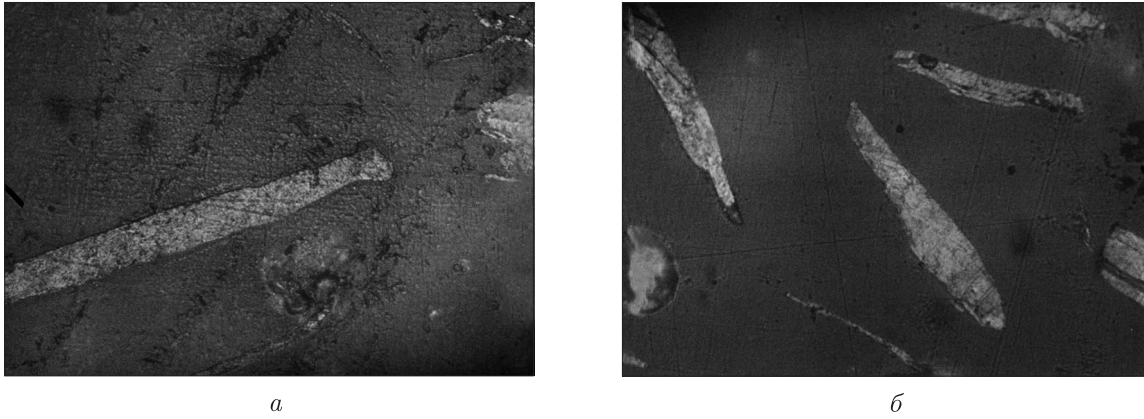


Рис. 2. Поверхня мікрошліфа епоксикомпозиту, наповненого лускатим графітом до (а) і після (б) додаткової плазмохімічної обробки,  $\times 400$

му: зразок протирають гасом для зменшення зчеплення частинок алмазної пасти з його поверхнею. Після цієї операції проводять обробку поверхні матеріалу на полірувальному верстаті. При цьому на робочу ділянку круга (папір, тканина) наносять алмазну пасту типу АСМ-3/5 (дисперсність частинок 3...5 мкм). Після проведення операції “полірування” зразок промивають розчином етилового спирту для зняття залишків алмазної пасти. Отриману мікроструктуру шліфа паралельно контролювали мікроскопом МІМ-10. Операції повторювали до одержання максимально чистої поверхні, без яскраво виражених одиничних рисок. Подальші операції здійснювали з використанням алмазної пасти типу АСМ-0,25/0 (дисперсність частинок 0,25...0,5 мкм) до повного зникнення дефектів.

Надалі, для усунення фрагментів розмазаного графіту або інших продуктів шліфування та полірування, проводили плазмохімічну обробку поверхонь полімерних шліфів в полі високоіонізованого газового розряду на установці ВУП-5 М. Результати досліджень епоксидних композитів при оптимальному режимі обробки наведено на рис. 2.

На заключному етапі здійснювали додаткове ультразвукове промивання зразків в ультразвуковій ванні на приладі METASON 60 фірми STRUERS при оптимальному режимі 10 хв в присутності різних середовищ. При цьому найкращі результати отримані в середовищі етилового спирту. Показано, що додаткова ультразвукова обробка поверхні композитів сприяє її більш якісному очищенню від графітових включень і відповідній якості одержаного текстурного фрагменту, особливо на границі фаз системи епоксидна матриця — наповнювач. Слід відзначити максимальну чіткість отриманого зображення, що дозволяє досліджувати ПКМ не лише всередині матеріалу, але й аналізувати процеси на його поверхні.

Це дає змогу одержувати додаткову інформацію, зокрема при триботехнічних випробуваннях епоксидних композитів (рис. 3), що особливо важливо при формуванні на їх поверхні проміжних самоорганізованих структур у формі “третього тіла” [5, 6].

**Висновки та перспективи подальших досліджень.** На основі аналізу даних експериментальних досліджень показано, що методи пластмасографії є дієвим методом дослідження структур ПКМ. Вони дозволяють найбільш реалістично оцінити характер розташування компонентів системи, особливості взаємодії між ними, зокрема на границі розділу фаз, виявити мікро- та макродефекти структури, здійснити кількісний та якісний аналіз елементів зображень.

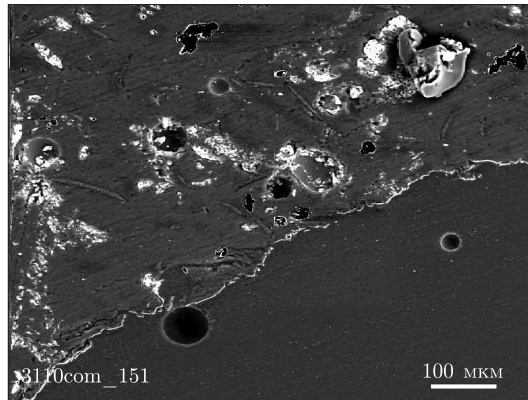


Рис. 3. Структура поверхні трибоконтакту епоксидного композиту (радіальний переріз)

Отримання якісних фрагментів структур ПКМ з різним ступенем полідисперсного наповнення можливе при комплексній обробці зразків шляхом попереднього шліфування та полірування за відповідною схемою з подальшою іоно-плазмовою та ультразвуковою обробкою поверхонь матеріалів.

Подальші дослідження будуть спрямовані на систематизацію результатів вивчення структур створених епоксидних композитів за допомогою запропонованого методу, а також застосування методів комп'ютерного аналізу зображень за допомогою відомих програмних продуктів.

1. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. – Казань: Изд. Казан. гос. техн. ун-та, 2002. – 604 с.
2. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ошмян В. Г., Еникополов Н. С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. – Москва: Химия, 1990. – 240 с.
3. Стухляк П. Д., Букетов А. В., Добротвор І. Г. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями. – Тернопіль: Збруч, 2008. – 208 с.
4. Гринюк В. Д., Шадрин А. А., Константинова С. П. и др. Пластмассографические методы анализа // Пластич. массы. – 1991. – No 8. – С. 56–58.
5. Савчук П. П., Косторнов А. Г. Особливості впливу процесів модифікації на триботехнічні характеристики епоксидних композиційних матеріалів // Пробл. тертя та зношування: Наук.-техн. зб. – Київ: Вид. Київ. нац. авіац. ун-ту. – 2008. – Вип. 48. – С. 135–148.
6. Косторнов А. Г., Савчук П. П. Трибологические свойства эпоксикремнийорганических композитов // HighMatTech. Матеріали Міжнародн. конф. (12–16 жовтня 2007 г., г. Київ). – Київ: Изд. Ин-та проблем матеріалознавства НАН України, 2007. – С. 368.

Луцький національний технічний університет

Надійшло до редакції 03.11.2008

**P. P. Savchuk**

### **The plastic and graphic method of analysis of a structure of epoxy composites**

*The improved method of analysis of microstructures of epoxy composites is presented. The examples of its efficient applications and recommendations as for the development of this subject are presented.*