

УДК: 621.763:667.637.22

В.П. Кашицький, П.П. Савчук*Луцький національний технічний університет***СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДІВ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ПРОЦЕСІВ СТРУКТУРУВАННЯ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ ПОЛІМЕРІВ**

Представлено аналіз сучасних методів інтенсивного структурування полімеркомпозитних матеріалів та результати експериментальних досліджень впливу мінеральних, полімерних та металевих наповнювачів на процеси структуроутворення епоксикомпозитних матеріалів. Показано підвищення ступеня структурування та формування оптимальної структури епоксикомпозитних матеріалів, що містять різнофункціональні наповнювачі та сформовані під дією інфрачервоного випромінювання або в полі струмів високої частоти.

Ключові слова: фізичне поле, струми високої частоти, інфрачервоне випромінювання, термічне нагрівання, гель-фракція, порошковий наповнювач.

В.П. Кашицкий, П.П. Савчук**СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРИРОВАНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Представлен анализ современных методов интенсивного структурирования полимеркомпозитных материалов и результаты экспериментальных исследований влияния минеральных, полимерных и металлических наполнителей на процессы структурообразования эпоксикомпозитных материалов. Показано повышение степени структурирования и формирования оптимальной структуры эпоксикомпозитных материалов, содержащих разнофункциональные наполнители и сформированы под действием инфракрасного излучения или в поле токов высокой частоты.

Ключевые слова: физическое поле, токи высокой частоты, инфракрасное излучение, термический нагрев, гель-фракция, порошковый наполнитель.

V. Kashytskyi, P. Savchuk**ACTUAL TRENDS OF APPLICATION OF METHODS OF INTENSIFICATION OF STRUCTURING PROCESSES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON REACTIVE POLYMERS**

Presented the analysis of modern methods of intensive structuring of polymer composite materials and experimental results of the effect of mineral, polymer and metal fillers on the processes of structure formation of epoxy composite. Shown increasing of degree of structuring and forming the optimal structure of epoxy composite materials containing polyfunctional fillers and formed under the influence of infrared radiation, or in the field of currents of high frequency.

Keywords: physical field, currents of high frequency, infrared radiation, thermal heating, gel fraction, powder filler.

Постановка проблеми. Отримання стабільних властивостей та забезпечення високої надійності та довговічності експлуатації виробів з полімеркомпозитних матеріалів вимагає широкого підходу до процесів структурування з врахуванням досить важливих складових як сумісність структурних елементів, досягнення багатофункційності та високих фізико-механічних, технологічних та експлуатаційних характеристик, створення умов для керування властивостей та отримання здатності адаптуватися до зовнішнього впливу [1, 2].

Заданий комплекс необхідних характеристик здатні забезпечити композитні матеріали на основі епоксидних полімерів, що представляють собою складні багатофазні системи, до складу яких входять смола, твердник, модифікатори, наповнювачі та розчинники [1-7]. Присутність в їх складі різноманітних за природою та ознаками компонентів забезпечує відмінності у фізико-механічних, технологічних та експлуатаційних властивостях, створює умови для варіювання параметрів [1, 8, 9].

Основним технологічним процесом формування полімеркомпозитних матеріалів є забезпечення умов для структурування системи з утворенням просторової сітки з макромолекулярних утворень, що рівномірно розподілені в об'ємі полімеру. Відомо багато сучасних технологій, що дозволяють отримати вироби на основі полімерних матеріалів [10], зокрема в промисловості використовують термокамерний метод з конвективним підведенням тепла [8, 11], який дає можливість отримати вироби з полімеркомпозитних матеріалів із задовільними властивостями, однак характеризується довготривалістю та енергоємністю. До сучасних та прогресивних методів тверднення полімеркомпозитних матеріалів відносять технології з використанням магнітних полів, радіаційного опромінювання, прискорених електронів [12].

Для забезпечення рівномірного розподілу структурних елементів необхідно забезпечити однорідність температурного впливу в об'ємі матеріалу, що досягається значною тривалістю процесу нагрівання та призводить до зростання собівартості виробів. У разі нагрівання матеріалу зовнішнім джерелом за умови низької його теплопровідності виникає ситуація, коли зовнішні шари починають тверднути, а внутрішні шари ще не досягли температури ініціювання процесу полімеризації. Ефективним способом вирішення проблеми, яка полягає в забезпеченні рівномірного тверднення полімеркомпозитних матеріалів, є можливість використання методу нагрівання, який би не залежав від теплофізичних характеристик матеріалу. Тому завдання зводилось до забезпечення максимального поглинання енергії зовнішнього фізичного поля опромінюваним матеріалом [2].

Найбільш ефективним методом, який характеризується перевагами у скороченні тривалості технологічного процесу формування, екологічністю та енергозбереження є тверднення виробів в полі струмів високої частоти [11, 12]. Використання електромагнітного поля надвисокої частоти в складі технологічного процесу обробки композицій з полімеркомпозитних матеріалів передбачає використання режимів, які характеризуються наступними параметрами: частотою коливань поля; потужністю електромагнітного поля; швидкістю нагрівання і тривалістю протікання хімічних процесів, що відбуваються при твердненні.

Особливу увагу представляє дослідження впливу енергетичних полів на процеси структуроутворення, що передбачає пряме поглинання енергії матеріалом за рахунок переміщення іонів і коливань диполей з частотою коливань електромагнітного поля без зміни в структурі молекул [8, 12-16]. Процес виготовлення виробів з композиційних матеріалів на основі термореактивних полімерів передбачає використання властивості розм'якшуватися з підвищенням температури, а після досягнення певної температури полімеризуватися, тобто переходити в стабільний твердий стан [17]. У процесі полімеризації між макромолекулами мономерів виникають ковалентні та Ван-дер-ваальсові сили, які спричиняють зближення молекул і зменшення об'єму матриці. Це зумовлює виникнення між молекулами значних залишкових напружень [8].

Використання електромагнітного поля в технологічному процесі тверднення виробів забезпечує значну інтенсифікацію процесу структурування за необхідної щільності системи та підвищення механічних властивостей виробів [18-20]. Обробка у змінному електромагнітному полі дозволяє змінювати орієнтацію ланцюгів полімеру в зовнішніх поверхневих шарах, що дозволяє інтенсифікувати процеси структурування полімеркомпозиту за рахунок підвищення швидкості полімеризації [12]. Структуроутворення під дією надвисоких частот дозволяє знизити залишкові напруження у полімер композитних системах на 20-25% за рахунок формування рівномірної просторової сітки наповнювача, однорідної структури та інтенсивного протікання релаксаційних процесів. Визначено, що найбільш високими адгезійними показниками та мінімальними залишковими напруженнями характеризуються композиції, що містять металовуглецеві наповнювачі і комплексно оброблені зовнішніми фізичними полями протягом 2 хв [4, 12].

Таким чином, підвищення адгезійної міцності до 20% і зниження залишкових напружень на 30% відбувається у результаті комплексної обробки зовнішніми фізичними полями, що пов'язано із зміною макромолекулярної структури епоксидної матриці, інтенсивного диспергування компонентів, формуванням однорідної структури, інтенсивним протіканням фізико-механічних процесів на межі поділу полімер-наповнювач, полімер-основа і наповнювач-основа.

Рентгенографічні дослідження підтверджують [21, 22] факт інтенсивного розвитку процесів полімеризації і збільшення ділянок упорядкування в разі тверднення полімерних в'язучих під впливом інфрачервоного випромінювання порівняно з конвективним нагріванням, оскільки під впливом ІЧ-променів у процесі синтезу енергія активації сприймається молекулами безпосередньо, а не за рахунок теплопровідності системи. У композитах оброблених інфрачервоним випромінюванням порівняно з конвективним нагріванням виявлено вищу кількість зв'язків між макромолекулами, що істотно впливає на міцнісні характеристики матеріалу. Встановлено підвищення міцності під час розтягу до 20 % у випадку високого ступеня структурування, оскільки інфрачервоне випромінювання прискорює процес тверднення. Під час формування багатошарових конструкцій з використанням інфрачервоного випромінювання в процесі укладання препрега кожен наступний шар наносять "тверду" основу, що сприяє і кращому натягу волокна і щільному укладанню. При цьому в'язуче розподіляється більш рівномірно, що

сприяє підвищенню міцності композита за значної інтенсифікації процесу формування виробів. Під час тверднення композитів на основі в'язучого поліконденсаційного типу в процесі впливу інфрачервоного випромінювання відбувається вільний і послідовний вихід летких речовин, що значно підвищує якість матеріалу.

У разі інфрачервоного випромінювання процеси нагрівання та полімеризації об'єднуються, внаслідок чого різко скорочується тривалість формування виробів. За конвективного підведення теплоти процеси нагрівання й полімеризації розвиваються послідовно. Оскільки теплопровідність композита низька, відбувається спочатку нагрівання поверхневих шарів, а потім – центра заготовки. Градієнт температур, який виникає в перерізі виробу поступово зменшується, підвищуючи час наскрізного прогрівання та тривалість процесу тверднення.

Постановка завдань. Аналіз літературних джерел показав, що розробка нових та інтенсивних способів структурування реакційноздатних полімерів є актуальною задачею ефективного формування композитних матеріалів на полімерній основі. Інтенсивний вплив зовнішніх фізичних полів дозволяє регулювати фізико-механічні властивості полімеркомпозитних матеріалів в широкому діапазоні, що потребує додаткових експериментальних досліджень для визначення механізмів і кінетики процесів взаємодії компонентів на межі поділу фаз з метою отримання високих значень експлуатаційних характеристик.

Викладення основного матеріалу. Експериментально встановлено, що найвищий вміст гель-фракції ($G=98,8\%$) мають композити наповнені порошком оксиду алюмінію (рис. 1) та структуровані в полі струмів високої частоти (СВЧ). Це свідчить про зростання ступеня структурування матриці у зовнішніх поверхневих шарах частинок наповнювача, що підвищує експлуатаційні характеристики даних епоксикомпозитних систем, оскільки ступінь структурування насамперед визначається кількістю фізичних та хімічних зв'язків між макромолекулами полімеру і поверхнею дисперсних часток. Низький ефект від ступінчастого нагрівання епоксикомпозитів наповнених порошком оксиду алюмінію на нашу думку спостерігається через утворення хімічних зв'язків в поверхневих шарах епоксикомпозитів, які сповільнюють протікання подальшого процесу структурування.

Введення до складу епоксидної композиції порошку заліза забезпечує вищий вміст гель-фракції в епоксикомпозитах, порівняно з наповненням порошком фторопласту, незалежно від характеру структурування. У випадку структурування епоксикомпозитів наповнених порошком заліза під дією термічного нагрівання вміст гель-фракції є вищий порівняно з наповненням порошком оксиду алюмінію. Це пов'язано з високою теплопровідністю наповнювача, яка забезпечує швидке надходження теплової енергії всередину матеріалу, що не відбувається за умови наповнення порошками фторопласту та оксиду алюмінію, теплопровідність яких є значно меншою.

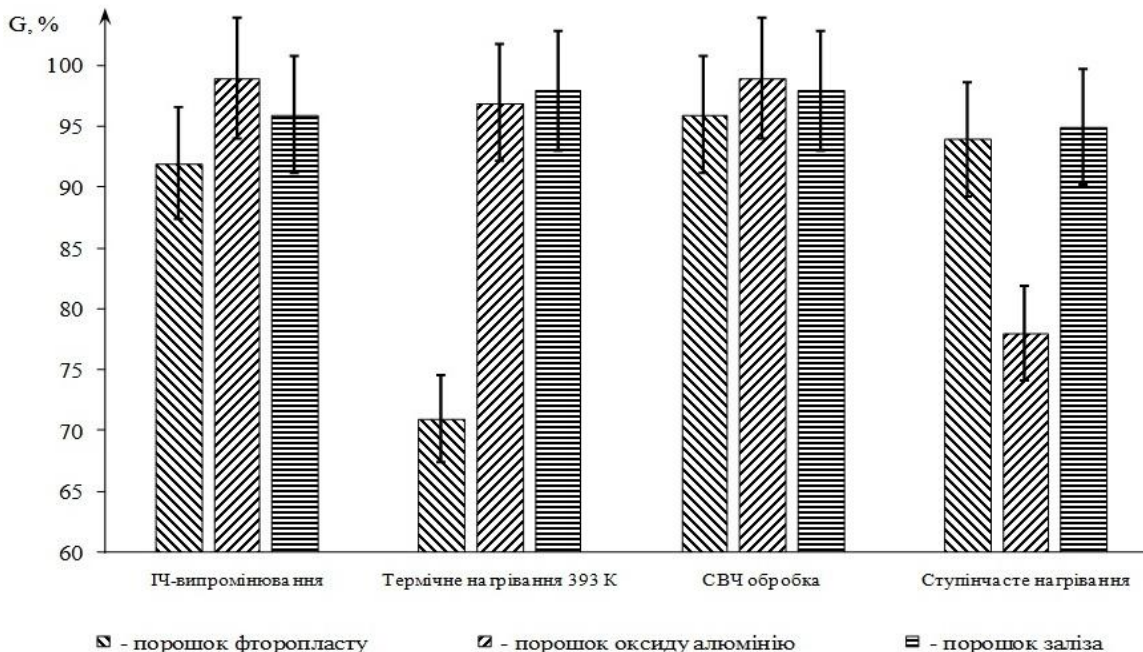


Рис. 1. Залежність вмісту гель-фракцій епоксикомпозитів від характеру структурування

Тому найнижче значення вмісту гель-фракції мають епоксикомпозити наповнені порошком фторопласту ($G=71,2$ %) після термічного нагрівання у печі за температури 393 К, яке проводилось після попередньої витримки за нормальних умов протягом 24 год. Це вказує на те, що зв'язки між епоксидним полімером і частинками фторопласту формуються на перших етапах тверднення системи і проведення подальшої обробки є малоефективним. Це підтверджується також результатами структурування в полі СВЧ, яке призводить до збільшення кількості зв'язків між матрицею і наповнювачем. Ступінчастий нагрів дає менший ефект, оскільки реакція полімеризації в основному реалізується на поверхні зразка, а теплопровідність як полімерної матриці, так і порошку фторопласту відповідно є низькою.

Структурування досліджуваних епоксикомпозитів під впливом ІЧ-випромінювання забезпечує підвищення вмісту гель-фракцій, порівняно з термічним нагріванням, через вищу здатність електромагнітних хвиль проникати всередину матеріалу та ініціювати процес полімеризації. Структурування епоксикомпозитів наповнених порошком оксиду алюмінію під дією ІЧ-випромінювання забезпечило високий вміст гель-фракції в системі, що вказує на формування максимальної кількості зв'язків в об'ємі полімеркомпозиту.

Формування первинних зв'язків в епоксикомпозитах наповнених порошком оксиду алюмінію відбувається більш інтенсивно, порівняно з епоксикомпозитами наповненими порошком фторопласту, що визначається наявністю на поверхні частинок активних центрів.

Порівнюючи характер структурування під дією ІЧ-випромінювання та СВЧ обробки зафіксовано меншу кількість тріщин на поверхні епоксикомпозитів структурованих під дією ІЧ-випромінювання. Це пов'язано з тим, що електромагнітні хвилі ІЧ спектру мають здатність ініціювати процеси структурування поверхневих та підповерхневих шарів. Структурування в полі СВЧ забезпечує одночасний і рівномірний розподіл енергії в об'ємі матеріалу, в результаті чого в процесі екстрагування видалення неструктурованих фракцій полімерної складової відбувається більш рівномірно, що підтверджує наявність сітки макротріщин на поверхні зразка.

Формування епоксикомпозитів наповнених порошком заліза (рис.2, а) в полі СВЧ забезпечує формування структури, в якій присутня слабовиражена орієнтація частинок порошку в одному з напрямків. Термічне нагрівання (рис.2, б) не сприяє видаленню повітряних включень, відповідно повітряні пори залишаються всередині матеріалу, а розташування частинок є хаотичним.

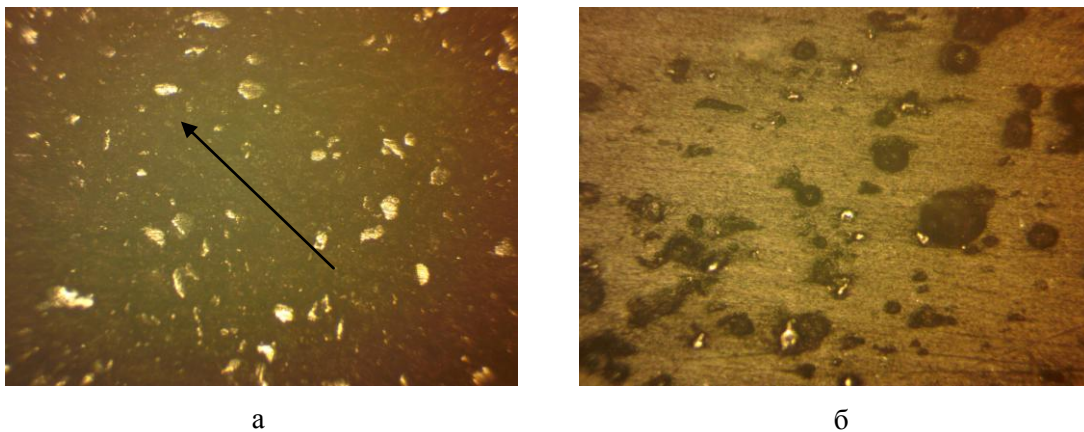


Рис. 2. Мікроструктура епоксикомпозитів наповнених порошком заліза структурованих під дією, $\times 100$: а – СВЧ обробки; б – термічного нагрівання ($t_{\text{кін}} = 393$ К)

Висновки. Найвищий вміст гель-фракції ($G=98,8$ %) мають епоксикомпозити наповнені порошком оксиду алюмінію та структуровані в полі СВЧ, що свідчить про зростання взаємодії епоксиполімеру з поверхнею частинок наповнювача. Низький вміст гель-фракції в епоксикомпозитах наповнених порошком оксиду алюмінію та фторопласту структурованих ступінчастим нагріванням зумовлений інтенсивним утворенням зв'язків в поверхневих шарах епоксикомпозитів, оскільки теплопровідність полімерної матриці і даних порошоків є низькою, що сповільнює в подальшому процес структурування. Застосування СВЧ обробки забезпечує формування структури епоксикомпозитів без повітряних включень, які є об'ємними дефектами та значно знижують міцнісні характеристики матеріалу.

База фундаментальних досліджень процесів інтенсивного структурування епоксикомпозитних матеріалів потребує визначення фізико-механічних характеристик розроблених композитів, що дозволить визначити напружений стан системи та регулювати в широких межах експлуатаційні властивості залежно від технологічних параметрів обробки зовнішніми фізичними полями.

Список використаних джерел:

1. Стухляк П.Д. Эпоксидные композиты для защитных покрытий / П.Д. Стухляк. – Тернополь: Збруч, 1994. – 177 с.
2. Букетов А.В. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів / Букетов А.В., Стухляк П.Д., Кальба Є.М. – Тернопіль: Збруч, 2005. – 182 с.
3. Букетов А.В. Закономірності впливу обробки енергетичними полями зв'язуючого і наповнювачів на властивості епоксикомпозитних матеріалів для захисних покриттів: дис. д-ра техн. наук: 05.02.01–Тернопіль: ТДТУ, 2007. – 337 с.
4. Стухляк П.Д. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями / Стухляк П.Д., Букетов, А.В., Добротвор І.Г. – Тернопіль: Збруч, 2008. – 208 с.
5. Савчук П.П. Теоретичні засади створення епоксидних композитів з керованими функціональними властивостями / П.П. Савчук // Наукові нотатки Луцького національного технічного університету: міжвузівський збірник. Випуск 26. – Луцьк, 2009. – С. 286–295.
6. Косторнов А.Г. Закономерности создания эпоксидных композиционных материалов с управляемыми свойствами / А.Г. Косторнов, П. П. Савчук // Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий: материалы V-й международной конференции, 22-26 сентября 2008 г. – К., 2008. – С. 28.
7. Савчук П. П. Закономерности регулирования структуры и свойств защитных эпоксидных композиционных покрытий / П.П. Савчук, А.Г. Косторнов // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спеціальний випуск № 7. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. – 2008. – С. 453–456.
8. Савчук П.П. Наукові і технологічні основи створення та керованого функціонування епоксидних композитів з різним ступенем наповнення: дис. д-ра техн. наук: 05.02.01 / П.П. Савчук – Київ: ІПМ, 2010. – 320 с.
9. Кашицкий В.П. Розробка захисних покриттів з підвищеною зносостійкістю на основі епоксидних композитів, модифікованих кремнійорганічним лаком КО-921: Автореф. дис... к-та техн. наук: 05.02.01 / В.П. Кашицкий. – Луцьк: ЛДТУ, 2006. – 20 с.
10. Буланов И.М., Воробей В.В. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов. – М.: МГТУ им. Н.И. Баумана, 1998. – 480 с.
11. Полімерні композиційні матеріали в ракетно-космічній техніці: Підручник / [Джур Є.О., Кучма Л.Д., Манько Т.А. та ін.] – К.: Вища освіта, 2003. – 399 с.
12. Букетов А.В. Закономірності впливу обробки енергетичними полями зв'язуючого і наповнювачів на властивості епоксикомпозитних матеріалів для захисних покриттів: дис... д-ра техн. наук: 05.02.01 / А.В. Букетов – Тернопіль: ТДТУ, 2007. – 337 с.
13. Голотенко С.М. Розробка нових матеріалів гетерогенної структури на основі епоксиолімерів і металовуглецевої композиції: Автореф. дис... к-та техн. наук: 05.02.01 / С.М. Голотенко – Луцьк: ЛДТУ, 2005. – 20 с.
14. Князев В.К. Эпоксидные конструкционные материалы в машиностроении / В.К. Князев. – М.: Химия, 1987. – 392 с.
15. Негодяев Н.Д. Основы полимерного материаловедения / [Н.Д. Негодяев, А.В. Буриндин, В.Г. Матерн, В.В. Глухих]. – Екатеринбург: Изд. УГТУ, 1998. – 380 с.
16. Справочник по композиционным материалам : В 2-х кн. / Под ред. Дж. Люблина: Пер. с англ. – М.: Машиностроение, 1988. – Кн. 1. – 448 с.
17. Длительная статическая прочность эпоксидных композиций холодного отверждения / [Любимов А.С., Кулешов И.В., Игонин Л.А., Калнинь М.М.] // Пластические массы. – 1985. – № 6. – С. 26–27.
18. Демура А.Л. Використання електромагнітного поля надвисокої частоти в технологічному процесі виготовлення виробів з полімерних композиційних матеріалів // Весник двигателестроения. – Запорожье: ОАО "Мотор Сич", 2006. – № 4. – С. 76–79.
19. Фабуляк Ф.Г. Молекулярная подвижность полимеров в поверхностных слоях / Під. ред. Ф.Г. Фабуляка. – Киев: Наук. думка, 1983. – 144 с.
20. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем: В 2-х т. / Под общ. ред. Липатова Ю.С. – Киев: Наук. думка, 1986. – Т. 1 Наполненные полимеры / [В.Ф. Бабич, М.Т. Брык, Р.А. Веселовский и др.] – 1986. – 376 с.
21. Глуханів Н.П., Федорова І.Г. Высокочастотный нагрев диэлектрических материалов в машиностроении. – Л.: Машиностроение, 1983. – 160 с.
22. Демьянчук Б.А. Принципы и применение микроволнового нагрева. – Одесса: Черноморье, 2004. – 520 с.

Стаття надійшла до редакції 25.04.2016.