

УДК 667.64:678.026

ДОСЛІДЖЕННЯ АДГЕЗІЙНОЇ МІЦНОСТІ ТА ЗАЛИШКОВИХ НАПРУЖЕНЬ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ, МОДИФІКОВАНИХ НАДВИСОКОЧАСТОТНОЮ ЕЛЕКТРОМАГНЕТНОЮ ОБРОБКОЮ

П. Д. СТУХЛЯК, О. С. ГОЛОТЕНКО, І. Г. ДОБРОТВОР, М. М. МИТНИК

Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

Досліджено чинники впливу на умови формування адгезійного контакту і методи підвищення міцності адгезійних з'єднань полімерів з металевою основою. Підтверджено високу ефективність використання надвисокочастотного (НВЧ) електромагнетного оброблення для модифікації композитних матеріалів на основі епоксидного зв'язувача. Встановлено оптимальний час НВЧ електромагнетного оброблення епоксидних композицій.

Ключові слова: *епоксидний олігомер, поліетиленполіамін, композитний матеріал, адгезійна міцність, залишкові напруження, дисперсний наповнювач.*

Обсяг світового виробництва і споживання усіх видів полімерних матеріалів неухильно зростає. Серед безлічі полімерних конструкційних матеріалів важливе місце займають епоксидні смоли завдяки цінному комплексу властивостей і універсальності застосування як ливарних і пресматеріалів, склопластиків, компаундів, клеїв, лакофарбових покривів, а також як конструкційних матеріалів для деталей машин, приладів і механізмів. Тому важливого значення набуває створення нових способів формування матеріалів, що відповідають технологічним, економічним і екологічним вимогам сучасності. На сьогодні інтенсивно досліджують електрофізичні методи обробки матеріалів та виробів, які показали ефективність використання енергії надвисокочастотних (НВЧ) електромагнетних коливань. Однак вивченню впливу НВЧ електромагнетного поля (ЕМП) на адгезійно-міцнісні властивості епоксидних композитів для їх модифікації приділено недостатньо уваги.

Мета роботи – визначити оптимальний час надвисокочастотної обробки епоксикомпозитів для формування матеріалу з підвищеними адгезійними характеристиками та дослідити вплив дрібнодисперсних наповнювачів на адгезійну міцність та залишкові напруження у створених на їх основі покриттях.

Матеріали і методика досліджень. Як зв'язувач під час формування композитних матеріалів (КМ) використовували епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84) з густиною $\rho = 1,2 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$. Для матеріалів на основі ЕД-20 характерні високі питомі показники міцності, незначна усадка, висока адгезійна та когезійна міцність, технологічність під час нанесення на довговимірні поверхні складного профілю, розвинута сировинна база. Для пластифікування використали полідіетилакрилат ПДЕА-4, який характеризується реакційною здатністю до взаємодії з макромолекулами епоксидного олігомера завдяки значній кількості гідроксильних груп. Пластифікатор вводили у зв'язувач за вмісту 16 т.р. (тут і далі за текстом вміст наводиться на 100 т.р. епоксидного олігомера ЕД-20).

Як твердник використали поліетиленполіамін (ТУ 6-05-241-202-78), завдяки якому композити тверднули за кімнатної температури, що доцільно для нанесення покриттів на складні поверхні технологічного устаткування. Різні стадії зшивання моделювали і досліджували за введення твердника у композицію за вмісту 8 т.р. Епоксидний зв'язувач формували за такою технологією: дозування компонентів, гідродинамічне суміщення пластифікатора та епоксидної діанової смоли ЕД-20 до отримання однорідної суміші, термооброблення суміші впродовж часу $\tau = 4,0 \pm 0,1$ h за температури $T = 393 \pm 2$ К, охолодження до температури 293 ± 2 К, введення твердника, затверднення композиції. Затверджували КМ за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримка впродовж 2 h за температури 293 ± 2 К, нагрівання зі швидкістю $V = 3$ deg/min до температури 393 ± 2 К, витримка впродовж $\tau = 2,0 \pm 0,05$ h, повільне охолодження до температури 293 ± 2 К. Для стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували впродовж 60 h на повітрі за температури 293 ± 2 К з подальшим експериментальним випробуванням.

НВЧ активацію пластифікованого зв'язувача і епоксидних композицій виконували на попередній стадії формування матеріалу (до введення твердника, що забезпечує інтенсивніший перебіг фізико-хімічних процесів на межі поділу фаз під час формування КМ) за допомогою розробленого НВЧ випромінювача з частотою $f = 2450$ MHz, довжиною хвилі $0,1225$ m, робочою напругою 220 V, частотою струму 50 Hz. Тривалість оброблення композицій $t = 30 \dots 120$ s. Наважка композицій $m = 0,20 \pm 0,01$ kg. Обробляли композиції з тонким шаром товщиною $h = 25 \dots 30$ mm.

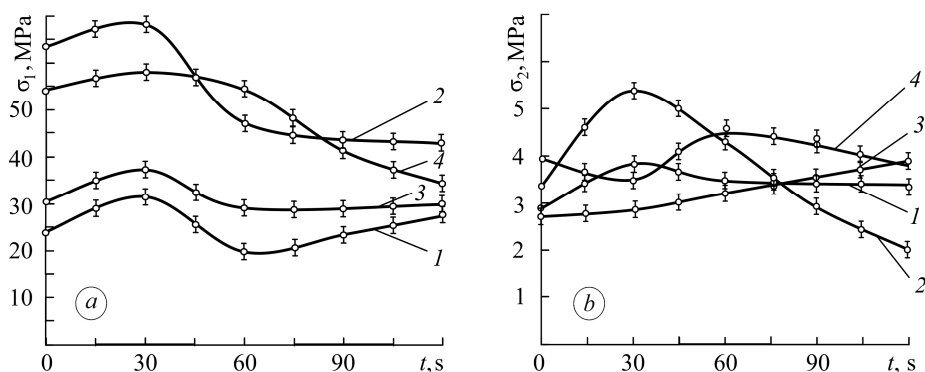
Адгезійну міцність КМ до металевої основи досліджували згідно з ГОСТ 14760-69, вимірюючи руйнівне напруження за рівномірного відриву пари склеєних зразків ("метод грибоків"). Залишкові напруження у матриці вивчали консольним методом [1].

Обговорення результатів експерименту. Щоб визначити оптимальний час НВЧ електромагнетної обробки полімерної композиції для поліпшення адгезійно-міцнісних характеристик захисних покриттів, досліджували у декілька послідовних етапів. На першому етапі вивчали вплив НВЧ обробки на адгезійну міцність матеріалів, наповнених дрібнодисперсними порошками ($5 \dots 20$ μ m) феромагнетика червоного шламу (ЧШ) та парамагнетиків оксиду хрому Cr_2O_3 і бориду титану TiB_2 . Попередньо встановили [2], що введення оптимальної концентрації наповнювачів (30 т.р.) забезпечує утворення максимальної кількості ефективних вузлів між дисперсними частинками та олігомером і між олігомером та субстратом, що зумовлює формування епоксикомпозитів з оптимальними показниками когезійної та адгезійної міцності.

Обробляли композиції НВЧ електромагнетним полем на попередній стадії до введення твердника. Експериментально встановили, що така обробка (див. рисунок, графік *a*) покращує показники адгезійної міцності полімерної матриці порівняно з необробленим епоксидним матеріалом. Зокрема, адгезійна міцність полімерної матриці зростає з 23 до 31 МПа за оброблення впродовж 30 s. НВЧ обробка призводить до формування активнішого стану макромолекул та виникнення внаслідок цього вільних радикалів, які активують процеси зшивання зв'язувача у твердій поверхні, що підвищує когезійну міцність модифікованої епоксидної матриці. Наведені положення добре узгоджуються з дослідженнями фізико-механічних властивостей КМ [3].

Як видно з рисунка (графік *a*), максимальне значення адгезійної міцності ($\sigma_a = 68$ МПа) спостерігали у покриттях з вмістом ЧШ за НВЧ ЕМ обробки впродовж 30 s. Також обробка НВЧ ЕМП дає змогу поліпшити адгезійні характеристики композитів, наповнених TiB_2 та Cr_2O_3 , до значень 58,2 МПа та 37,4 МПа від-

повідно. Це можна пояснити утворенням рівномірно розподіленої тиксотропної структури завдяки феро- та парамагнетній природі наповнювачів за одночасної дії на композицію НВЧ ЕМП, яке зумовлює орієнтацію частинок на поверхні субстрату [4]. За оптимальних умов електромагнетне поле відіграє роль диспергатора, що попереджує агрегацію структурних елементів і дозволяє сформувати орієнтоване просторове розміщення наповнювача у матриці. Відомо [5], що феромагнетну поверхню можна охарактеризувати як сукупність мікроскопічних областей спонтанного намагнення (доменів). Внаслідок впливу НВЧ ЕМП на покрив, що знаходиться на металевій основі, у феро- та парамагнетних дисперсних частинках наповнювача, на відміну від діамагнетних, виникає некомпенсований магнетний момент, що взаємодіє з магнетним полем доменної структури сталевий основі. Це призводить до додаткової адгезійної взаємодії на межі сталевий основа–полімеркомпозит, яка виникає завдяки активним центрам, що формуються під дією магнетних полів наповнювача та основи. У зв'язку з цим, за седиментації дисперсних порошоків ЧШ, TiB_2 та Cr_2O_3 спостерігаємо текстуру доменної структури. Крім того, дія магнетного поля призводить до поліпшення структуроутворення у композитних матеріалах під час їх формування внаслідок пришвидшення впорядкування дисперсних частинок у них. Підвищення адгезії і значно менша швидкість протікання релаксаційних процесів свідчить про виникнення на межі полікомпозит–основа великої кількості центрів структуроутворення, що взаємодіють з полімером через водневі зв'язки між карбонільними групами смоли та гідроксильними дисперсного наповнювача [6].



Залежність адгезійної міцності (а) та залишкових напружень (b) від часу НВЧ ЕМ обробки та типу наповнювача: 1 – епоксидна матриця; 2 – червоний шлам; 3 – Cr_2O_3 ; 4 – TiB_2 .

Dependence of adhesive strength (a) and residual stresses (b) on microwave electromagnetic processing time and the type of filler: 1 – epoxy matrix; 2 – red sludge; 3 – Cr_2O_3 ; 4 – TiB_2 .

Також важливу роль у поліпшенні адгезійно-міцнісних характеристик відіграє велика питома площа поверхні введених наповнювачів, зокрема ЧШ. Подальша обробка НВЧ ЕМП композиції (від 30 до 120 s) призводить до немонотонного погіршення показників адгезійної міцності полімеркомпозитів, що пояснюється суттєвим збільшенням температури композиції, внаслідок чого відбувається часткова деструкція епоксидного олігомера і утворюється велика кількість пор.

Відомо, що збільшення ступеня зшивання епоксидного зв'язувача призводить до зростання залишкових напружень [7]. Тому наступним етапом роботи стало дослідження впливу НВЧ ЕМП на залишкові напруження, що виникають у захисних епоксикомпозитних покриттях.

Згідно з працею [8], залишкові напруження характеризують у першу чергу ступінь зшивання епоксидних олігомерів. Тут розглядаємо роботоздатність покриттів за довготривалої експлуатації як сукупність показників залишкових напружень та адгезійної міцності. Якщо показники залишкових напружень становлять менше 7...10% від показників адгезійної міцності, то такий покриття придатний для довготривалої експлуатації, а якщо досягають 25...30%, то можуть призвести до його відшарування. Тому значення залишкових напружень є одним із показників як структурних характеристик матеріалу, так і його експлуатаційних властивостей.

Попередньо встановлено [9], що на залишкові напруження і, відповідно, на швидкість перебігу релаксаційних процесів значно впливають пластифікуючі добавки у досліджуваних системах. Введення пластифікаторів збільшує рухливість ланцюгів макромолекул епоксидного зв'язувача внаслідок змінених умов фізико-хімічної взаємодії між макромолекулами епоксидного зв'язувача та формування мікрообластей з різною молекулярною рухливістю. Частина молекул пластифікатора, вклинюючись у агрегати надмолекулярних утворень епоксидного олігомера, зумовлює їхню підвищену рухливість. Це забезпечує зміну модуля пружності, а також формування незшитих мікрообластей у полімеризованому композиті.

Зіставляли залежності залишкових напружень (див. рисунок, графік *b*) та адгезійної міцності (графік *a*) від часу обробки полімерної композиції НВЧ ЕМП. Доведено, що така обробка впродовж 30 с максимально підвищує залишкові напруження з 2,9 до 3,9 МПа за одночасного збільшення адгезійної міцності. Методами інфрачервоної спектроскопії та електронного парамагнетного резонансу доведено, що НВЧ ЕМ обробка забезпечує утворення вільних радикалів, які інтенсивно взаємодіють з гідроксильними центрами на поверхні металеві основи. Внаслідок цього збільшується вміст гель-фракції у матриці, зростає кількість фізичних і хімічних зв'язків у об'ємі полімера або на межі поділу фаз матриця-металева основа, а отже, підвищується абсолютне значення залишкових напружень з одночасним покращенням фізико-механічних властивостей КМ, зокрема адгезійної міцності. Тому слід вибирати матеріали, які мають нижчі показники співвідношення σ_2/σ_1 .

Під час дослідження залишкових напружень у КМ після 30 с НВЧ ЕМ опромінення встановлено, що введення частинок ЧШ і Cr_2O_3 забезпечує збільшення залишкових напружень σ_2 з 3,3 і 2,75 МПа до 5,4 і 2,86 МПа, відповідно. Одночасно спостерігаємо зростання адгезійної міцності покриттів на основі цих наповнювачів за однакового часу НВЧ ЕМ обробки. За введення в олігомер частинок TiB_2 НВЧ ЕМ опромінення зумовлює незначне зниження залишкових напружень у покриттях σ_2 з 3,95 до 3,5 МПа і максимальне значення залишкових напружень досягається після 60 с такої обробки. Такий ефект зумовлений тим, що за введення наповнювача у зв'язувач формуються зовнішні поверхневі шари (ЗПШ) [10] з гетерогенною структурою. При цьому геометричні розміри ЗПШ і ступінь зшивання у них суттєво залежать від фізичної природи, дисперсності і критичного вмісту наповнювача у матриці. Отже, прогнозованим введенням наповнювача можна регулювати як адгезійні характеристики, так і залишкові напруження у покриттях, які, в основному, визначають міжремонтний ресурс експлуатації технологічного устаткування.

Показано, що переважно (виняток становлять лише покриття, наповнені частинками TiB_2) модифікування полімерної композиції НВЧ ЕМП впродовж 30 с призводить до підвищення залишкових напружень у покриттях порівняно з немодифікованими таким чином покриттями.

Доведено, що обробка композицій НВЧ ЕМП підвищує ступінь зшивання матриці у ЗПШ, про що свідчить зростання абсолютного значення залишкових

напружень порівняно з немодифікованими матеріалами для покриттів. Збільшення тривалості (60...120 s) НВЧ оброблення не призводить до значного підвищення показників залишкової напруженості (за винятком епоксикомпозитних покриттів на основі TiB_2). Триваліше НВЧ ЕМ опромінення зумовлює зменшення в'язкості полімерного зв'язувача і формування ЗПШ з нерівномірною структурою, внаслідок чого знижується когезійна та адгезійна міцність. Можна стверджувати, що введення частинок феро- та парамагнетних наповнювачів за подальшої НВЧ ЕМ обробки композиції впродовж 30 s (60 s для композитів на основі TiB_2) призводить до зростання абсолютного значення залишкових напружень на 4...64%, що вказує на поліпшення структурних процесів під час формування матеріалів з вказаними наповнювачами.

ВИСНОВКИ

Досліджено вплив надвисокочастотного електромагнетного опромінення на адгезійну міцність та залишкові напруження епоксикомпозитних покриттів, наповнених дрібнодисперсними частинками феро- та парамагнетної природи. Встановлено, що оптимальний час обробки НВЧ ЕМП становить 30 s. Доведено, що оброблення поліпшує адгезійні властивості на 8...34% за покращення когезійних, про що свідчить підвищення внутрішніх характеристик.

РЕЗЮМЕ. Исследованы факторы влияния на условия формирования адгезионного контакта и методы повышения прочности адгезионных соединений полимеров с металлическим основанием. Подтверждена высокая эффективность использования сверхвысокочастотной (СВЧ) электромагнитной обработки для модификации композитных материалов на основе эпоксидного связывающего. Установлено оптимальное время СВЧ электромагнитной обработки эпоксикомпозиций.

SUMMARY. Factors of the influence of the adhesive polymers with metal base on the formation of adhesive contact conditions and methods of strength increase were investigated. High efficiency of microwave electromagnetic processing for the modification of composite materials based on the epoxy links is proved. The optimum time of the microwave electromagnetic processing of the epoxy compositions was determined.

1. Браун Д., Шердрон Г., Керн В. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. – М.: Химия, 1976. – 256 с.
2. Крыжановский В. К. Технология полимерных материалов. – С.-Пб.: Профессия, 2008. – 544 с.
3. Федоров В., Шкодзінський О., Білий Л. Дослідження реологічних і фізико-механічних властивостей матриці для епоксидних покриттів // Вісник ТДТУ. – 2006. – № 2. – С. 39–43.
4. Соголова Т. И. Структурно-физические превращения полимеров и их значение для переработки пластмасс // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Менделеева. – 1976. – 21, № 5. – С. 216–222.
5. Зубов П. И., Сухарева Л. А. Структура и свойства полимерных покрытий. – М.: Химия, 1982. – 256 с.
6. Богданова Ю. Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов. – М.: Науч.-образоват. центр по нанотехнологиям, 2010. – 68 с.
7. Букетов А. В., Стухляк П. Д., Кальба С. М. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів. – Тернопіль: Збруч, 2005. – 182 с.
8. Бартнев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров. – М.: Химия, 1976. – 284 с.
9. Козлов П. В. Пластификация и надмолекулярные структуры полимеров // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Менделеева. – 1964. – 9, № 6. – С. 660–680.
10. Facile Method of Preparing Supertough Polyamide 6 with Low Rubber Content / Zhuo Ke, Dean Shi, Jinghua Yin et al. // Macromolecules. – 2008. – 41 (17). – P. 7264–7267.

Одержано 04.12.2014