

УДК 667.64:678.026

Л. Білий¹, канд. техн. наук; Є. Ісаєв², докт. техн. наук; В. Леонов², докт. техн. наук; І. Чихіра³, канд. техн. наук; О. Скирденко⁴, канд. техн. наук; В. Федоров¹, докт. техн. наук

¹Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАНУ, м.Львів

²Херсонська державна морська академія, м.Херсон

³Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя

⁴Херсонський державний університет, м.Херсон

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ПОЛІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ

Резюме. Досліджено адгезійні властивості епоксикомпозитних матеріалів залежно від хімічної та магнітної природи дисперсного наповнювача. Проаналізовано шляхи поліпшення властивостей полімерних композитних матеріалів унаслідок попередньої обробки олигомерних композицій магнітним полем та ультразвуком. Встановлено, що модифікація гетерогенних композицій вказаними полями підвищує характеристики матеріалів завдяки змінам кінетики структуроутворення у композитах, яка визначається взаємодією на межі поділу системи «наповнювач-полімер». На ці процеси суттєво впливають природа модифікуючої добавки та умови зшивання макромолекул з активними центрами на поверхні наповнювачів.

Ключові слова: композитний матеріал, адгезійні властивості, магнітне поле, ультразвук.

L. Biliy, E. Isaev, V. Leonov, I. Chykhira, O. Skyrdenko, V. Fedorov

STUDY OF ENERGY FIELDS ON COMPOSITE PROPERTIES EPOXY

The summery. Investigated adhesion properties epoxy composite materials depending on the chemical and magnetic nature of dispersed filler. Analyze ways to improve properties of polymer composite materials due to pretreatment compositions magnetic field and ultrasound. Found that modification of heterogeneous compositions specified fields increases the characteristics of materials due to changes in the kinetics of structure formation in the composites, which is determined by the interaction at the interface of «filler-polymer». These processes significantly affect the nature modifying additives and conditions of polymerization of macromolecules with active centers on the surface of fillers.

Key word: composite material, adhesive properties, magnetic field, ultrasound.

Постановка завдання. Однією з основних характеристик працездатності епоксидних покриттів є адгезійна міцність композитів до металевої основи, яку можна поліпшувати, регулюючи їх структуру. Серед різноманітних методів регулювання структури епоксидних композитних матеріалів (ЕКМ), окрім введення у зв'язувач пластифікуючих інгредієнтів і дисперсних наповнювачів, є обробка композицій магнітним, ультразвуковим, електричним, ультрафіолетовим та іншими зовнішніми полями [1-5]. Наявність у матриці активних дисперсних часток створює умови для отримання полімерних композитів із заданою структурою, що зумовлює формування матеріалів з високими показниками фізико-механічних властивостей. Доведено, що обробка ЕКМ зовнішніми полями у процесі формування підвищує їхні характеристики внаслідок орієнтації ланцюгів макромолекул навколо часток наповнювача [5, 6]. Тому на сьогодні актуальним завданням матеріалознавства є дослідження й обґрунтування експериментальних результатів впливу зовнішніх енергетичних полів, у тому числі

магнітного поля й ультразвуку, на властивості ЕКМ, у першу чергу – адгезійну міцність і залишкові напруження.

Мета роботи – встановити вплив магнітної та ультразвукової обробки епоксидних композицій на адгезійну міцність і залишкові напруження в епоксидних композитних покриттях.

Матеріали та методика дослідження. При формуванні полімерної матриці використовували смолу ЕД-16, яка завдяки великій молекулярній масі та вмісту полярних груп має значну адгезійну міцність до металевих поверхонь при задовільній зносостійкості та хімічній тривкості покриттів до впливу агресивних середовищ. Для забезпечення оптимальних реологічних властивостей та пластифікації матриці епоксидний олігомер модифікували аліфатичною смолою ДЕГ-1 у кількості 20 мас.ч. на 100 мас.ч. ЕД-16. Даний склад має оптимальну адгезійну міцність до чорних металів та сплавів і достатні реологічні властивості при нанесенні захисних покриттів на довговимірні деталі складного профілю. Затверджували композит, використовуючи низькотемпературний твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) за режимом: формування клеєвого з'єднання циліндричних зразків зі сталі Ст.3 та їх витримка упродовж двох годин при 293 ± 2 К; нагрівання зі швидкістю 3 град/хв до температури 443 К і витримка – 2,0 год; повільне охолодження до 293 ± 2 К. З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували 48 год. на повітрі при температурі 293 ± 2 К з наступним проведенням фізико-механічних випробувань.

Наповнювачі для полімеркомпозитних матеріалів вибирали за їх магнітною природою: діаманетики (Al_2O_3 , SiC), парамагнетики (TiC, V_4C) та феромагнетик червоний шлам (ЧШ), що є побічним продуктом при виробництві оксиду алюмінію. Дисперсність наповнювачів становила 60...63 мкм.

У височастотному полі обробляли незалежно епоксидні композиції до введення твердника і покриття, нанесені на металеву основу на установці, описаній у праці [1]. Напруженість магнітного поля становила 100 А/м, частота – 50 МГц. Тривалість обробки композицій – 0,5-1,5 хв.

Обробку композицій ультразвуком проводили на установці, конструкція і принцип дії якої детально описано у праці [6]. Підведення коливань здійснювали на стадії формування ЕКМ. Основними параметрами УЗ обробки є частота й амплітуда коливань магнітострикційного перетворювача, а також тривалість дії на полімерну композицію. Експериментально встановлено оптимальний режим УЗ обробки: частота коливань – 22 кГц, амплітуда коливань – 10-40 мкм, час обробки – до 6 хв.

При дослідженні адгезійних властивостей покриттів до металевої поверхні вивчали вплив магнітної та хімічної природи наповнювача у композиті на руйнівне напруження при рівномірному відриві (σ_p) пари склеєних зразків. Дослідження проводили згідно з ГОСТом 14760-69 шляхом вимірювання розривного зусилля відриву клейових з'єднань сталевих зразків на розривній машині Р-5 при швидкості навантаження 10 Н/с. Для визначення залишкових напружень (σ_3) використовували консольний метод [7].

Обговорення експериментальних результатів дослідження. Експериментально доведено, що обробка магнітним полем досліджуваних композицій дозволяє отримати покриття з однорідною впорядкованою структурою та покращеними фізико-механічними характеристиками лише при використанні наповнювачів феро- та парамагнітної природи. У табл. 1 та 2 показано кінетику зміни адгезійної міцності й залишкових напружень залежно від тривалості обробки магнітним полем (МП) на стадії формування покриттів, нанесених на сталеву основу.

Вплив магнітного поля на покриття, які містять феро- (ЧШ) та парамагнітні частки (TiC, V_4C), підвищує адгезійну міцність при рівномірному розриві на

7, 6, 4 МПа відповідно, що становить у середньому 10-15%. А обробка зовнішнім магнітним полем композиції покриттів, наповнених діаманетами SiC і Al₂O₃, суттєво не впливає на величину їхньої адгезійної міцності, що добре узгоджується з результатами наукових досліджень Вейсса, Баркгаузена, Ребіндера. Для вуглецевої конструкційної сталі енергетично вигідним є стан, при якому феромагнітне тіло ділиться на велику кількість ділянок мікроскопічного розміру з рівномірним розподілом напрямків магнітних моментів, унаслідок чого результуючий магнітний момент субстрату дорівнює нулю. Згідно з ефектом Баркгаузена за наявності зовнішнього поля намагніченість у феромагнетику зростає не плавно, а стрибкоподібно, що пояснюється збільшенням об'єму доменів, вектори намагніченості яких співпадають з напрямком поля за рахунок доменів з протилежними напрямками намагніченості [8].

Таблиця 1. Залежність адгезійної міцності ЕКМ від тривалості магнітної обробки покриттів при вмісті наповнювачів – 50 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язувача

Наповнювач	Адгезійна міцність, σ_p , МПа						
	Тривалість обробки, τ , хв						
	-	1	2	3	4	5	6
ЧШ	75,2	76,0	77,3	78,1	79,3	80,9	84,1
TiC	72,1	80,6	82,3	83,3	84,0	84,8	83,7
SiC	62,3	63,4	60,0	59,2	59,3	60,3	60,4
Al ₂ O ₃	58,3	58,4	57,6	56,7	56,3	56,5	57,8
B ₄ C	52,1	54,6	53,4	53,8	52,7	53,2	54,3

Таблиця 2. Залежність залишкових напружень у ЕКМ від тривалості магнітної обробки покриттів при вмісті наповнювачів – 50 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язувача

Наповнювач	Залишкові напруження, σ_z , МПа						
	Тривалість обробки, τ , хв						
	-	1	2	3	4	5	6
ЧШ	1,8	1,7	1,7	1,6	1,6	1,6	1,6
TiC	2,9	2,2	2,1	2,2	2,2	2,3	2,3
SiC	3,6	3,5	3,4	3,3	3,3	3,2	3,2
Al ₂ O ₃	3,0	2,7	2,6	2,5	2,4	2,4	2,4
B ₄ C	3,2	3,1	2,9	2,7	2,4	2,5	2,5

Відомо, що частки феро- та парамагнітного наповнювача дисперсністю 2-8 мкм унаслідок впливу зовнішнього намагнічуючого поля формують енергетично вигідний однодоменний стан [1, 8]. У такій структурі відсутні межові міждоменні шари, а завдяки звільненій енергії навколо частки виникає власне магнітне поле. Внаслідок впливу зовнішнього високочастотного МП підсилене магнітне поле наповнювача спрямовує полярні ланцюги макромолекул зв'язувача, що зумовлює формування орієнтованих межових шарів.

Додатково встановлено, що адгезійні характеристики покриття значно поліпшуються після обробки безпосередньо композицій у змінному полі ($\nu = 50$ МГц) з подальшим нанесенням на сталеву основу (табл. 3, 4). Встановлено, що внаслідок магнітної обробки упродовж 1-2 хв адгезійна міцність ЕКМ, наповнених феромагнетиком ЧШ і парамагнетиком TiC, зростає відповідно на 11 МПа та на 4 МПа, а для покриттів, які містять діаманетну сполуку SiC, адгезійна міцність майже не

змінилася. Адгезійна міцність зростає внаслідок орієнтації часток наповнювача у матриці, що забезпечує взаємодію намагніченого наповнювача та феромагнітної сталеві основи з макромолекулами матриці. Орієнтація макромолекулярних утворень зв'язувача навколо дисперсних часток здійснюється безпосередньо у процесі нанесення покриття під дією магнітного поля доменів субстрату. Власне магнітне поле наповнювача теж впливає на формування структури композиту, сприяючи підвищенню фізико-механічних характеристик і адгезійної міцності.

На основі результатів дослідження встановлено синергічний вплив магнітної природи дисперсного наповнювача та зовнішнього високочастотного МП на поліпшення взаємодії макромолекул епоксидної композиції з поверхнею наповнювача, що суттєво збільшує густину зшивання матеріалу у поверхневих шарах і позитивно впливає на адгезійні та когезійні властивості ЕКМ.

Таблиця 3. Залежність адгезійної міцності ЕКМ від тривалості магнітної обробки композицій при вмісті наповнювачів – 50 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язувача

Наповнювач	Адгезійна міцність, σ_p , МПа						
	Тривалість обробки, τ , хв						
	-	1	2	3	4	5	6
ЧШ	75,2	86,1	80,3	79,4	79,5	77,2	76,3
TiC	72,1	76,8	72,5	72,3	72,7	72,6	72,5
SiC	62,3	59,4	59,0	58,6	58,8	59,2	59,0

Таблиця 4. Залежність залишкових напружень у ЕКМ від тривалості магнітної обробки композицій при вмісті наповнювачів – 50 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язувача

Наповнювач	Залишкові напруження, σ_z , МПа						
	Тривалість обробки, τ , хв						
	-	1	2	3	4	5	6
ЧШ	1,8	1,3	1,6	1,5	1,5	1,4	1,4
TiC	2,9	2,5	2,4	2,3	2,3	2,2	2,2
SiC	3,6	3,5	3,4	3,3	3,2	3,2	3,3

Підтвердженням цьому є результати дослідження залишкових напружень у сформованих захисних покриттях. Встановлений синергічний ефект (табл. 4) сприяє зменшенню залишкових напружень як після зшивання полімеру, так і у процесі експлуатації захисних покриттів. При обробці високочастотним магнітним полем упродовж $\tau = 2-3$ хв залишкові напруження захисних покриттів знижуються на 25-30%. Це пояснюють тим, що вплив зовнішнього змінного поля на композицію сприяє формуванню просторової ґратки наповнювача однорідної структури, яка забезпечує ефективніше проходження релаксаційних процесів у композитах.

Додатково досліджено вплив тривалості обробки ультразвуком (УЗ) при амплітуді коливань 15-20 мкм та частоті коливань магнітострикційного вібратора 22 кГц, на властивості і структуру наповнених ЕКМ. Встановлено, що ультразвукова обробка дозволяє зменшити залишкові напруження у покриттях при одночасному зростанні адгезійної міцності незалежно від магнітної природи наповнювача (табл. 5, 6).

Таблиця 5. Залежність адгезійної міцності ЕКМ від тривалості УЗ обробки композицій при вмісті наповнювачів – 50 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язувача

Наповнювач	Адгезійна міцність, σ_p , МПа
------------	--------------------------------------

	Тривалість обробки, τ , хв						
	-	1	2	3	4	5	6
ЧШ	75,2	78,5	80,1	82,1	82,3	82,0	80,4
TiC	72,1	75,3	76,6	77,6	77,8	77,2	76,2
SiC	62,3	65,2	66,3	66,4	66,7	65,8	65,3

Залежність адгезійної міцності від тривалості обробки немонотонна, і максимум спостерігається для композицій, оброблених УЗ полем упродовж 3-4 хв. Підвищення зазначених показників на 6-10% пояснюється поліпшенням когезійних характеристик композицій внаслідок інтенсивного перемішування окремих компонентів, що сприяє їх рівномірному розподілу в об'ємі композиту. Збільшення тривалості обробки до 6 хв. призводить до зниження адгезійної міцності захисних покриттів, що зумовлено частковим зшиванням композиції у процесі обробки внаслідок значного підвищення температури, завдяки чому зростає в'язкість систем і знижується змочування субстрату. Також у цьому випадку спостерігають підвищення залишкових напружень.

Таблиця 6. Залежність залишкових напружень у ЕКМ від тривалості УЗ обробки композицій при вмісті наповнювачів – 50 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язувача

Наповнювач	Залишкові напруження, σ_z , МПа						
	Тривалість обробки, τ , хв						
	-	1	2	3	4	5	6
ЧШ	1,8	1,6	1,3	1,2	1,2	1,0	1,2
TiC	2,9	2,8	2,6	2,6	2,5	2,5	2,7
SiC	3,6	3,5	3,5	3,4	3,5	3,4	3,5

Висновки. Досліджено адгезійні властивості епоксикомпозитних матеріалів залежно від хімічної та магнітної природи дисперсного наповнювача. Проаналізовано шляхи поліпшення властивостей полімерних композитних матеріалів унаслідок попередньої обробки олігомерних композицій магнітним полем та ультразвуком. Встановлено, що модифікація гетерогенних композицій вказаними полями підвищує характеристики матеріалів завдяки змінам кінетики структуроутворення у композитах, яка визначається взаємодією на межі поділу системи «наповнювач-полімер». На ці процеси суттєво впливають природа модифікуючої добавки та умови зшивання макромолекул з активними центрами на поверхні наповнювачів.

Значне поліпшення показників адгезійної міцності композитів, наповнених ЧШ та TiC, внаслідок комплексного впливу магнітного поля та ультразвуку в оптимальних часових режимах можна пояснити:

- здатністю поверхні наповнювача сорбувати низькомолекулярні речовини;
- збільшенням питомої поверхні наповнювача, яка контактує з епоксидним зв'язувачем, завдяки видаленню під дією кавітаційних процесів газових включень, адсорбованих речовин і забруднень з поверхні;
- рівномірним розподілом дисперсних часток у полімерній системі.

Також виявлено, що при обробці ультразвуком відбувається дегазація епоксидної композиції, що сприяє формуванню покриттів без дефектів, особливо при використанні високонаповнених композицій, технологія формування яких зумовлює виникнення значної кількості газових включень і високу в'язкість композиції. Після обробки ультразвуком підвищується температура композиту внаслідок поглинання ультразвукової енергії.

Література

1. Букетов, А.В. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів [Текст] / А.В.Букетов, П.Д.Стухляк, Є.М.Кальба. – Тернопіль: Збруч, 2005. – 182с.
2. Стухляк, П.Д. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням [Текст] / А.В.Букетов, П.Д.Стухляк. – Тернопіль: Збруч. – 2009. – 237с.
3. Гистрлинг, А.М. Ультразвук в процессах химической технологии [Текст] / А.М.Гистрлинг, А.А.Барам. – М.: Техника, 1960. – 96 с.
4. Марков, А.И. Ультразвуковая обработка материалов [Текст] / А.И.Марков. – М.: Машиностроение, 1980. – 237 с.
5. Стухляк, П.Д. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями [Текст] / А.В.Букетов, П.Д.Стухляк, І.Г.Добротвор. – Тернопіль: Збруч, 2008.-208с.
6. Букетов, А.В. Властивості модифікованих ультразвуком епоксипластів: монографія [Текст] / А.В.Букетов, П.Д.Стухляк, І.В.Чихіра. – Тернопіль: Крок, 2011. – 201 с.
7. Сухарева, Л.А. Долговечность полимерных покрытий [Текст] / Л.А.Сухарева. – М.:Химия,1984. – 368с.
8. Вонсовский, С.В. Магнетизм [Текст] / С.В.Вонсовский.-М.:Наука,1984. – 214с.