

УДК 667.64:678.026

П. Стухляк¹, докт. техн. наук; І. Добротвор³, канд. фіз.-мат. наук;
А. Букетов², докт. техн. наук; І. Чихіра¹, канд. техн. наук;
Р. Цебрій³, канд. фіз.-мат. наук

¹Тернопільський національний технічний університет
імені Івана Пулюя

²Херсонська державна морська академія

³Тернопільський національний економічний університет

ВПЛИВ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ОБРОБЛЕННЯ НА РЕОЛОГІЮ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ З КОМБІНОВАНИМ НАПОВНЮВАЧЕМ

Резюме. Проаналізовано вплив ультразвукового поля на реологічні властивості епоксидних композитів при використанні дисперсних і волокнистих наповнювачів різної природи. Встановлено, що при формуванні композитних матеріалів важливе значення має не лише природа наповнювачів, але й способи їх попереднього оброблення. Експериментально доведено, що попереднє ультразвукове оброблення дисперсного і волокнистого наповнювача дозволяє в широких межах регулювати експлуатаційні властивості матеріалу.

Ключові слова: епоксидний композит, реологія, наповнювач, ультразвукове оброблення, крайовий кут змочування.

P. Stuhljak, I. Dobrotvor, A. Buketov, I. Chyhira, R. Tsebrij

ULTRASONIC FIELDS INFLUENCE ON EPOXY COMPOSITES RHEOLOGY WITH THE COMBINED FILLERS

The summary. Ultrasonic fields influence on rheological properties epoxy composites is analyzed. There were disperse and fibrous store of the different nature at use. It was established that at formation of composite materials the great value has not only the nature store, but also a way of its preliminary processing. Experimentally it was proved, that preliminary processing an ultrasonic field disperse and fibrous store allows adjusting in a wide range operations.

Key words: epoxy composite, rheology, store, ultrasonic influence, brim moisten angle.

Умовні позначення

W_a – термодинамічна робота адгезії;

γ_o – поверхневий натяг олігомера;

α – крайовий кут змочування.

Постановка проблеми. Полімеркомпозитні матеріали застосовують для захисту деталей механізмів і машин від корозії та спрацювання. У більшості випадків такі деталі виконані з чорних (не корозійнотривких) сталей. Перспективним матеріалом для захисту від корозії є епоксидні матеріали та композити на їх основі. Як правило, такі матеріали використовують у вигляді захисних покриттів. Для покращення антикорозійних властивостей епоксидних матеріалів значну увагу слід приділити підвищенню адгезійної міцності захисного покриття та оцінити реологічні властивості матеріалу, що дасть змогу продовжити термін експлуатації технологічного устаткування.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У працях [1–5,7–8] досліджували фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів. Зокрема у

роботі [3] досліджували процеси релаксації при твердненні епоксидної матриці на вихідних і оброблених ультразвуком волокнах. Проте недостатньо уваги приділено дослідженню впливу енергетичних полів, зокрема ультразвукового на реологічні властивості епоксидних матеріалів.

Мета роботи. Дослідження реологічних властивостей за кутом змочування адгезивом (епоксидним композитом) субстрату (основи) на початковій стадії формування матеріалу для прогнозування експлуатаційних характеристик матеріалу при обробленні олігомера ультразвуком.

Постановка завдання. Для покращення властивостей полімеркомпозитного матеріалу використовують модифікацію композиту зовнішніми енергетичними полями на олігомер при початковій стадії його формування. Одне з важливих місць серед напрямків модифікації силовими полями належить ультразвуковому обробленню (УЗО). Відомо [1, 2], що така модифікація суттєво покращує експлуатаційні характеристики КМ унаслідок поліпшення фізико-хімічної взаємодії активних груп зв'язуючого з кінетично-активними центрами на поверхні наповнювача. Важливою особливістю УЗО є передавання в оброблювальне середовище потужного енергетичного імпульсу, що призводить до значного прискорення процесів взаємодії на межі поділу фаз у композиті. У роботі [3] встановлено оптимальні технологічні режими УЗО як композиції у цілому, так і волокнистого наповнювача незалежно. Показано, що в обох випадках фізико-механічні властивості зростають. У зв'язку з цим цікавим є дослідження механізму міжфазної взаємодії у процесі структуроутворення КМ з комбінованим наповнювачем після УЗО. Важливе значення при цьому має адсорбційна взаємодія на межі поділу фаз, що визначає реологічні властивості композицій.

Дослідження процесів формування надмолекулярних структур і молекулярної рухливості у зовнішніх поверхневих шарах (ЗПШ), що виникають на межі поділу фаз у системі „зв'язувач-наповнювач” є важливим питанням вирішення проблеми, пов'язаної з дослідженням механізму підсилюючої дії наповнювачів у полімерах, який, у свою чергу, визначає адгезійні і адсорбційні властивості на такій межі поділу фаз. Виникнення адгезійної взаємодії може бути зумовлене силами Ван дер Ваальса, водневими, ковалентними зв'язками. Про ефективність і вплив цих сил на адгезійну міцність безпосередньо можна судити за значенням крайового кута змочування та фізико-механічними характеристиками покриттів на основі сформованих КМ. Між поверхневим натягом і крайовим кутом змочування (ККЗ) існує наближена залежність

$$W_a = \gamma_o \cdot (1 + \cos \alpha), \quad (1)$$

де W_a – термодинамічна робота адгезії;

γ_o – поверхневий натяг олігомера;

α – крайовий кут змочування.

Зауважимо, що дійсне значення W_a може бути значно нижчим, оскільки формула (1) характеризує поверхню, яка не має дефектів. Однак між значенням кута змочування і адгезійною міцністю спостерігається кореляція. При зменшенні ККЗ міцність з'єднань і покриттів підвищується. Зі збільшенням умісту функціональних груп адгезійна міцність в основному підвищується і може досягати свого максимуму, а при збільшенні концентрації полярних груп вище оптимальної спостерігається обмеження сегментної рухливості макромолекул. На величину ККЗ впливає також структура поверхні субстрату, що зумовлено орієнтаційним ефектом, а також ентропією.

Матеріали та методика досліджень. Досліджували комплексний вплив комбінованого наповнювача (дисперсного і волокнистого – у вигляді тканини) та

ультразвукової обробки на зміну крайового кута змочування (ККЗ) у часі і його вплив на процеси адсорбційної взаємодії на межі поділу фаз [4].

Об'єктом дослідження вибрано олігомер ЕД-20. Для поліпшення експлуатаційних характеристик КМ та підвищення ступеня зшивання матриці у зонах міжфазної взаємодії використано дисперсні наповнювачі різної магнітної природи: оксид міді (діамагнетик), оксид хрому (парамагнетик), газова сажа (феромагнетик) із розміром часток 20–40 мкм. Концентрація наповнювача – 50 мас.ч. на 100 мас.ч. олігомера. У якості волокнистого наповнювача вибрано скляну, вуглецеву та базальтову тканини з нитками, які складаються із волокон діаметром 9–12 мкм.

Відомо [5], що для визначення ККЗ існує кілька методів. Це, зокрема, метод капілярного підняття рідини, метод вільної краплі і торсійний метод. Метод вільної краплі характеризується нескладними технологічними прийомами проведення досліджень і опрацювання експериментальних результатів. Вимірювання крайового кута змочування проводили з допомогою фотоапарата OLYMPUS C-8080 (рис. 1).

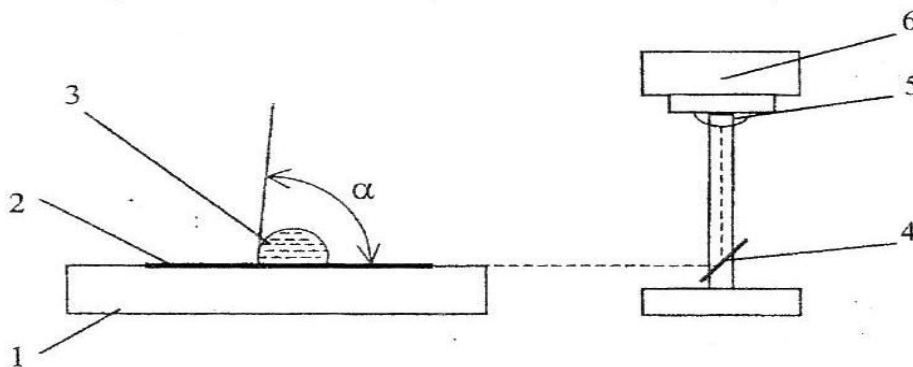


Рисунок 1. Схема установки для вимірювання ККЗ: 1 – основа; 2 – досліджувана тканина; 3 – крапля композиції; 4 – дзеркало; 5 – мікроскоп; 6 – фотоапарат

Методика дослідження крайового кута змочування ґрунтується на визначенні зміни у часі форми сферичного сегмента краплі, що знаходиться на поверхні досліджуваного матеріалу. Дослідження передбачало виконання кількох послідовних етапів:

1. Нанесення на поверхню краплю композиції шприцом заданого об'єму. Зразок розміщуємо горизонтально. Фотоапарат закріплено у штативі. Об'єм краплі не повинен перевищувати кількох мм³.

2. Фотографування проводили цифровим фотоапаратом у режимі „макро краплі” так, щоб оптична вісь апарата була продовженням площини зразка.

3. Вимірювали ККЗ після фотографування, а оцінюючи величину кута α між основою та дотичною до поверхні краю краплі в площині, перпендикулярній до основи (з точністю до 1°). Далі вимірювали на зображенні висоту і ширину краплі з наступним обчисленням величини ККЗ = α , використовуючи формули сферичної геометрії (спосіб дозволяє домогтися точності до 0,1°).

Відомо, що об'єм сферичного сегмента (рис.2) обчислюється з допомогою формули (2) [6]

$$V = \frac{\pi}{3} \cdot h^2 \cdot (3r - h). \quad (2)$$

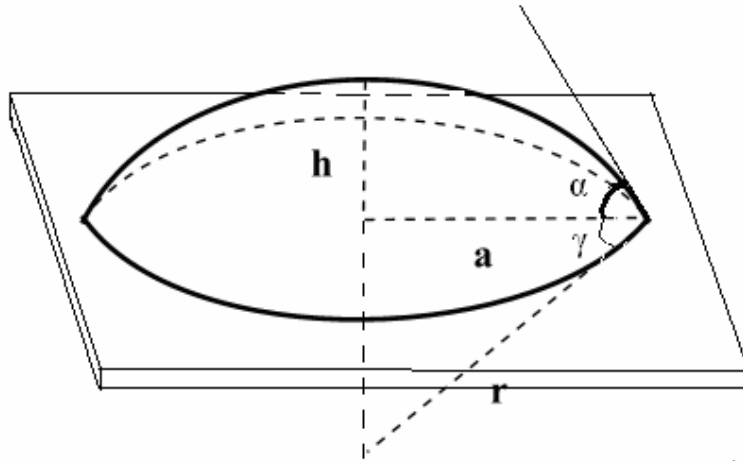


Рисунок 2. Проведення оцінювання ККЗ на сферичному сегменті краплі досліджуваної композиції: h – товщина краплі композиції; a – половина ширини краплі; r – радіус сферичного сегмента краплі; α – крайовий кут змочування

Тоді формула (3) дає оцінку ККЗ у кожному випробуванні.

$$\cos\alpha = \frac{\sqrt{9V^2 + 6\pi Vh^2 + \pi^2 h^2 (1 - 9a^2 h^2)}}{3V + \pi h^2} \quad (3)$$

Алгоритм обчислень наведено на рис. 3.

На наступному етапі проводили додаткову обробку композицій, що містять усі види дисперсних наповнювачів, ультразвуком. Підведення коливань здійснювали на стадії отримання епоксидної композиції. Для цього розроблено установку для оброблення композицій ультразвуком, яка складається з генератора електричних високочастотних коливань, підсилювача коливань, магнітострикційного перетворювача, хвилевід-концентратора пружних коливань, формуючих наконечників змінної товщини та площі (рис.4). Основні технічні характеристики установки: резонансна частота коливань концентратора $\nu=22$ кГц, амплітуда коливань $A=10-20$ мкм, діаметр формуючих наконечників $d=2-10$ мм, оптимальна тривалість оброблення композицій з масою $m = 30$ г становить $t = 4-6$ хв.

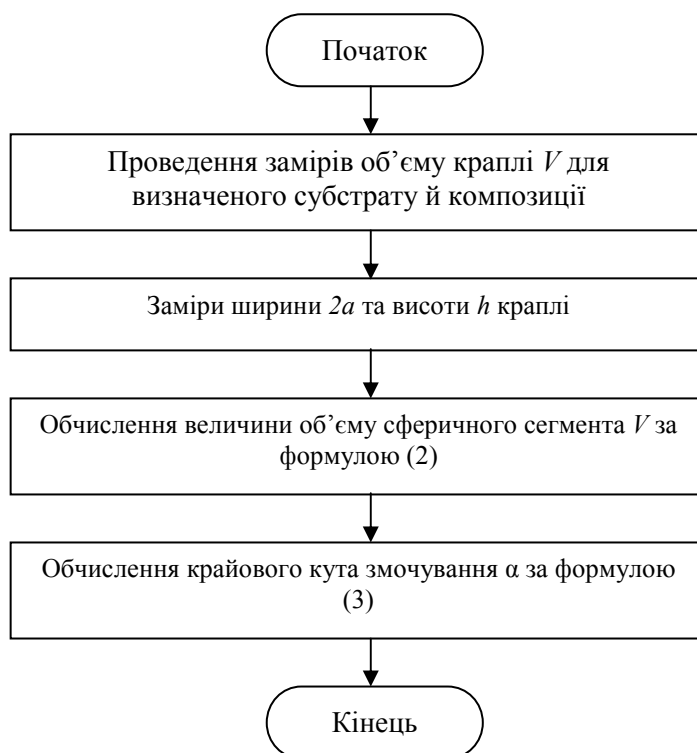


Рисунок 3. Алгоритм оцінювання крайового кута змочування

Застосовували дві методикки оброблення матеріалу ультразвуком. За першою методикою ультразвукову енергію використовували на стадії формування адгезиву. Компоненти адгезиву вміщували у ванну, де проводили УЗО композиції. Після цього вводили твердник і наносили на досліджувану поверхню олігомерну композицію традиційним способом. Такий метод дозволяє суттєво збільшити швидкість суміщення інгредієнтів композиції та зшивання матриці.

Проведення досліджень за другою методикою відбувалося при одночасній комплексній УЗО як композицій, так і тканин. Тканини обробляли ультразвуком у водяному середовищі з подальшою термообробкою за представленою вище методикою.

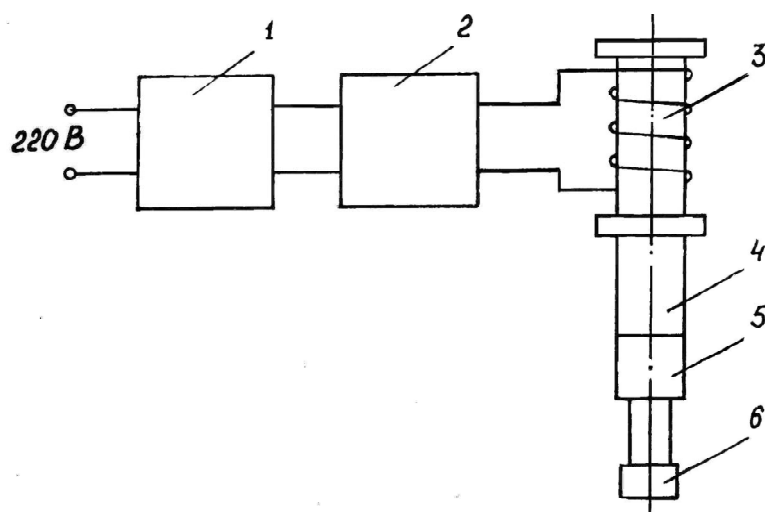


Рисунок 4. Схема ультразвукової установки: 1 – генератор; 2 – підсилювач; 3 – магнітострикційний перетворювач; 4 – хвилевід; 5 – концентратор; 6 – випромінювач

Обговорення результатів випробувань. Дослідження зміни у часі вказаного кута проводили на різних субстратах, якими були вихідні та оброблені ультразвуком тканини. Експериментально встановлено, що найбільш інформативним є проведення досліджень кута протягом перших 20...25 хв. При збільшенні тривалості досліджень суттєвої зміни кута змочування композицій не спостерігали. Зазначимо, що дослідження проводили, приймаючи початкові умови зміни кута на чистому (не наповненому) зв'язувачі. Після цього досліджували вплив наповнювача і УЗО на зміну кута змочування у часі.

На першому етапі проводили дослідження кута змочування епоксидної матриці без УЗО. Експериментально встановлено, що на фізико-хімічні процеси адсорбційної взаємодії тканин впливає хімічний склад волокон і кількість активних центрів на його поверхні. Зокрема встановлено, що при використанні необробленої УЗО епоксидної смоли максимальний кут змочування як на початкових етапах (3...5 хв.), так і наприкінці досліджень (25 хв.) спостерігали до вуглецевої тканини ($\alpha_{1_{\text{вугл}}}=75^\circ$ і $\alpha_{4_{\text{вугл}}}=47^\circ$ відповідно). За тих же умов кут змочування на початковому етапі до базальтової і скляної тканин становив відповідно $\alpha_{1_{\text{баз}}}=65^\circ$ і $\alpha_{1_{\text{скло}}}=64^\circ$. Це, у першу чергу, зумовлено впливом адсорбційної взаємодії активних центрів на поверхні волокон із макромолекулами олігомера. Встановлено, що зв'язувач порівняно з композиціями характеризується кращою змочуваністю порівняно з композиціями на усіх видах тканин. Максимальний кут змочування у часі спостерігали при уведенні як наповнювача газової сажі (феромагнетика), а на початковому етапі досліджень перевищує кут змочування для епоксидного олігомера у 1,4 раза. При цьому введення часток оксиду алюмінію і оксиду хрому при тій же концентрації збільшує такий кут змочування лише на 5...9%. Зазначимо, що на кінцевому етапі досліджень значення крайового кута α_4 для усіх композицій є практично однаковими.

Відомо [3], що уведення феромагнітного наповнювача, порівняно з пара- і діамагнетиками, забезпечує суттєву фізичну міжфазну взаємодію навіть при використанні неактивного, з хімічної точки зору, субстрату. Це зумовлено виникненням взаємодії магнітного моменту дисперсних часток з дипольним моментом макромолекул матриці. Можна стверджувати, що така взаємодія, як і адсорбційна, забезпечує значне перевищення кута змочування на початкових етапах формування матеріалу. Доведено, що адсорбційні властивості наповнювача залежать від топології і питомої площі поверхні та хімічної активності мінеральних часток, а також від хімічної будови зв'язувача та його реологічних властивостей [7]. Залежно від адсорбційних властивостей поверхні формуються шари різної товщини.

При такій обробці олігомер отримує значний енергетичний імпульс, що зумовлює додаткове утворення радикалів [3]. Останні, у свою чергу, мають більшу рухливість порівняно з ланцюгами макромолекул, що забезпечує кращу взаємодію у композиціях. Це отримало експериментальне підтвердження при визначенні кута змочування вихідних і модифікованих УЗО композицій до тканин різної природи (рис. 5–7).

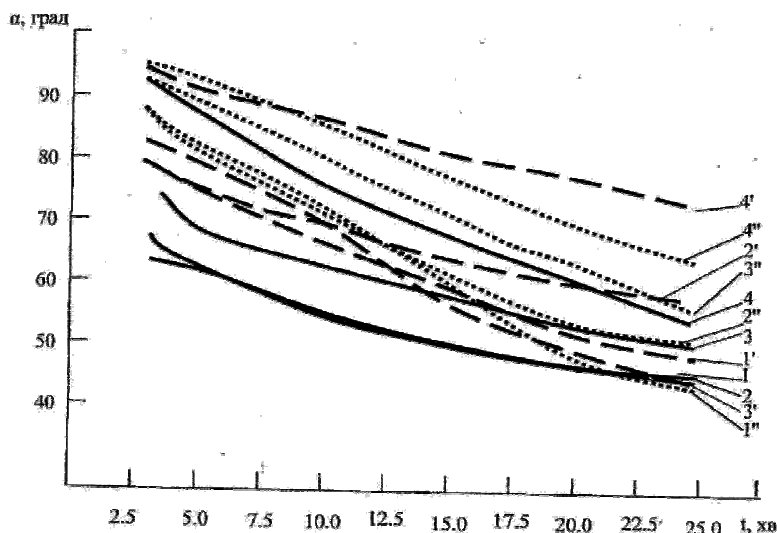


Рисунок 5. Залежності кута змочування α від часу до скляної тканини для композицій: 1 – вихідна смола; 1' – УЗО смоли та волокна; 2 – вихідна композиція з оксидом алюмінію; 2' – УЗО композиції з оксидом алюмінію; 2'' – УЗО композиції з оксидом алюмінію та волокна; 3 – вихідна композиція з оксидом хрому; 3' – УЗО композиції з оксидом хрому; 3'' – УЗО композиції з оксидом хрому та волокна; 4 – вихідна композиція з ГС; 4' – УЗО композиції з ГС; 4'' – УЗО композиції з ГС та волокна

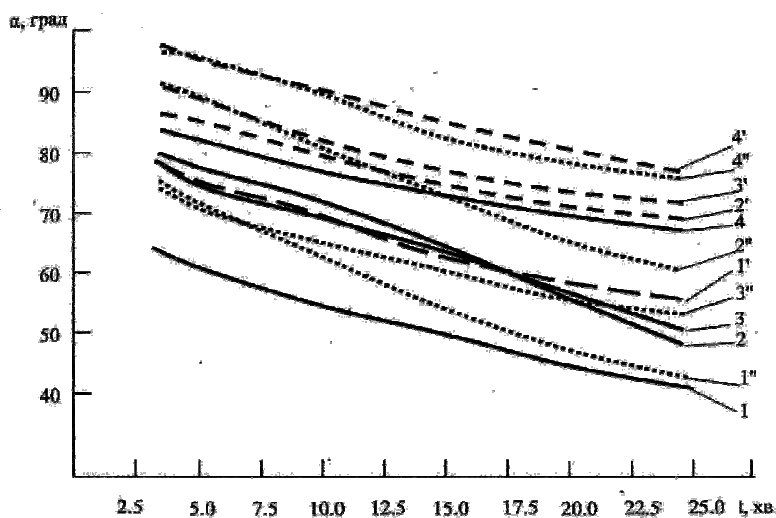


Рисунок 6. Залежності кута змочування α від часу до вуглецевої тканини для композицій: 1 – вихідна смола; 1' – УЗО смоли та волокна; 2 – вихідна композиція з оксидом алюмінію; 2' – УЗО композиції з оксидом алюмінію; 2'' – УЗО композиції з оксидом алюмінію та волокна; 3 – вихідна композиція з оксидом хрому; 3' – УЗО композиції з оксидом хрому; 3'' – УЗО композиції з оксидом хрому та волокна; 4 – вихідна композиція з ГС; 4' – УЗО композиції з ГС; 4'' – УЗО композиції з ГС та волокна

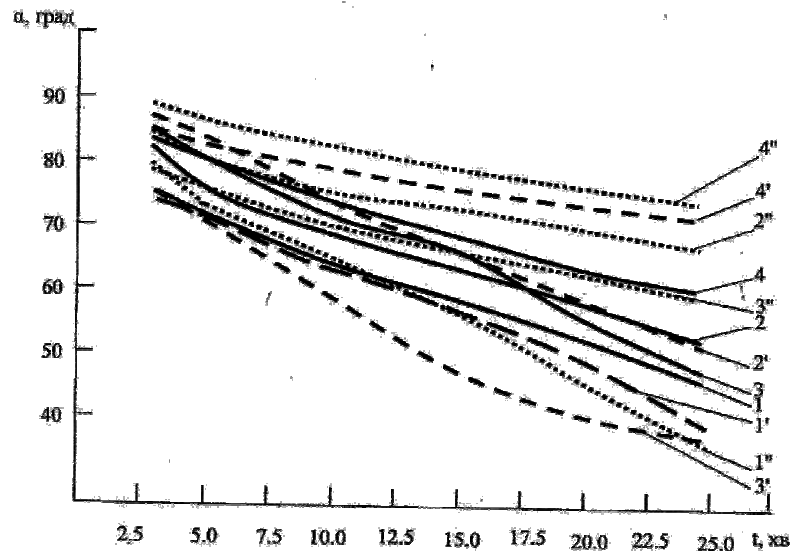


Рисунок 7. Залежності кута змочування α від часу до базальтової тканини для композицій: 1 – вихідна смола; 1' – УЗО смоли та волокна; 2 – вихідна композиція з оксидом алюмінію; 2' – УЗО композиції з оксидом алюмінію; 2'' – УЗО композиції з оксидом алюмінію та волокна; 3 – вихідна композиція з оксидом хрому; 3' – УЗО композиції з оксидом хрому; 3'' – УЗО композиції з оксидом хрому та волокна; 4 – вихідна композиція з ГС; 4' – УЗО композиції з ГС; 4'' – УЗО композиції з ГС та волокна

При використанні ненаповненої епоксидної смоли на кінцевих етапах досліджень кут змочування після УЗО композицій і тканин суттєво зменшується та досягає навіть менших значень, ніж для КМ без обробки для усіх тканин. Зазначимо, що після УЗО спостерігаються мікроруйнування волокон з утворенням вусиків. Це створює бар'єр взаємодії макромолекул і вільних радикалів з основною ниткою тканин на початковому етапі. Зауважимо, що у подальшому це забезпечує суттєвішу адсорбцію, а відповідно і міжфазну взаємодію, що підтверджено дослідженнями крайового кута змочування композицій без дисперсних часток [8].

Зазначимо, що при використанні різних типів тканин найбільш високим кутом змочування незалежно від природи дисперсних часток характеризуються базальтові і скляні волокна, для яких кут змочування на 10...15 % є більшим, ніж для вуглецевого волокна. Краще змочування відбувається також після УЗО внаслідок збільшення питомої площі поверхні дисперсних часток, що призводить до зниження в'язкості обробленої ультразвуком композиції у порівнянні з необробленою.

Висновки. Встановлено вплив попереднього оброблення наповнювача і олігомера ультразвуком на зміну кута змочування. Використання комбінованого (дисперсного та волокнистого) наповнювача з одночасним ультразвуковим обробленням композицій і тканин забезпечує активацію поверхні волокнистого і дисперсного наповнювачів та поліпшує міжфазну взаємодію вже на початкових етапах формування епоксикомпозитів. Експериментально доведено, що ультразвукове оброблення матриці, а також дисперсного і волокнистого наповнювачів дозволяє в широких межах змінювати фізико-механічні властивості матеріалу шляхом оптимального підбору інгредієнтів композитів та режимів їх ультразвукового оброблення. Це, у свою чергу, дозволяє прогнозовано регулювати процеси, що проходять у зонах міжфазної взаємодії. Отримані результати є важливими при розробленні технології формування КМ.

Список використаної літератури

1. Кочнова, З.А. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты [Текст] / З.А. Кочнова, Е.С. Жаворонков, А.Е. Чалых. – М.: ООО "Пэйнт Медиа", 2006. – 200с.
2. Малкин, А.Я. Реология. Концепции, методы, приложения [Текст] / А.Я. Малкин, А.И. Исаев. – Изд-во „Профессия”, 2007. – 560 с.
3. Епоксикомпозити. Вплив ультразвукової обробки волокон у водяному середовищі на релаксаційні процеси [Текст] / А.В. Букетов, П.Д. Стухляк, І.В. Чихіра, А.Г. Микитишин // Хімічна промисловість України. – 2005. – №3. – С.29–34.
4. Гибридные матричные композиции на основе диановой смолы ЭД-20 и трехлучевого триглицидилового олигоэфира [Текст] / Н.А. Алекперов, А.М. Мустафаев, С.Дж. Муршудова, Н.Б. Арзуманова // Пластические массы. – 2008. – №10. – С.20–22.
5. Моррисон, С. Химическая физика поверхности твердого тела [Текст] / С. Моррисон. – М.: Мир, 1980. – 488 с.
6. Корн, Г. Справочник по математике (для научных работников и инженеров) [Текст] / Г. Корн, Т. Корн. – М.: Наука, 1974. – 832с.
7. Букетов, А.В. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів [Текст] / А.В. Букетов, П.Д. Стухляк, Є.М. Кальба. – Тернопіль: Збруч, 2005. – 182с.
8. 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 [Текст] / А.В. Букетов. – Тернопіль: ТДТУ, 2007. – 337с.

Отримано 14.12.2011