

УДК 667.64:678.026

І. Чихіра

Тернопільський державний технічний університет

ВПЛИВ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ПОЛЯ НА РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ

Проаналізовано вплив ультразвукового поля на реологічні властивості епоксикомпозитів при використанні дисперсних і волокнистих наповнювачів різної природи. Встановлено, що при формуванні композитних матеріалів важливе значення має не лише природа наповнювача, але й спосіб їх попередньої обробки. Експериментально доведено, що попередня обробка ультразвуковим полем дисперсного і волокнистого наповнювача дозволяє в широких межах регулювати експлуатаційні характеристики епоксикомпозитів.

Умовні позначення

α - крайовий кут змочування, град.;

τ – час дослідження, хв.

Вступ. На сучасному етапі розвитку науки і техніки важливим є підвищення експлуатаційних характеристик технологічного устаткування шляхом використання композитних матеріалів (КМ). Цікавим у цьому напрямку є застосування КМ на епоксидній основі, що дозволяє суттєво підвищити фізико-механічні властивості, корозійну тривкість і стійкість до спрацювання деталей машин і механізмів. Відомо [1], що цього досягають шляхом уведення в епоксидну матрицю “гібридних” (волокнистих і дисперсних) наповнювачів. Такі композити, при оптимальному введенні “гібридного” наповнювача різної природи, відзначаються високими експлуатаційними характеристиками, що дає можливість застосовувати їх при роботі устаткування в агресивних середовищах, при динамічних навантаженнях і значному градієнті температур. У цьому напрямку досліджень перспективним, з наукової і практичної точки зору, є додаткова модифікація інгредієнтів матриці і композиції на попередній стадії їх формування зовнішніми полями. Це дозволяє суттєво поліпшити адгезійну і когезійну міцність вказаних композитів. Одне з важливих місць серед напрямків модифікації силовими полями належить ультразвуковій обробці (УЗО). Відомо [2], що така модифікація суттєво покращує експлуатаційні характеристики КМ внаслідок поліпшення фізико-хімічної взаємодії активних груп в’язучого з кінетично-активними центрами на поверхні наповнювача. Важливою особливістю УЗО є передача в оброблюване середовище потужного енергетичного імпульсу, що приводить 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. В зв’язку з цим цікавим є дослідження механізму міжфазної взаємодії у процесі структуроутворення КМ з “гібридним” наповнювачем після УЗО. Важливе значення при цьому має адсорбційна взаємодія на межі поділу фаз, що визначає реологічні властивості композиції. Тому дослідження реологічних властивостей композицій, зокрема кута змочування адгезивом субстрату на початковій стадії формування матеріалу, має важливе наукове і практичне значення.

Метою роботи є дослідження комплексного впливу “гібридного” (дисперсного і волокнистого у вигляді тканини) наповнювача та ультразвукової обробки на зміну крайового кута змочування у часі і його вплив на процеси адсорбційної взаємодії на межі поділу фаз.

Матеріали та методика досліджень. Об’єктом дослідження вибрано епоксидно-діановий олігомер марки ЕД-20. Для поліпшення експлуатаційних характеристик КМ

та підвищення ступеня зшивання матриці у поверхневих шарах використано дисперсні наповнювачі різної магнітної природи: оксид міді (діамагнетик), оксид хрому (парамагнетик) і газова сажа (феромагнетик) з розміром частинок 20...40 мкм. З метою достовірності отриманих експериментальних результатів і виходячи з попередніх досліджень фізико-механічних властивостей [3], у роботі вибрано оптимальну концентрацію дисперсного наповнювача, яка становить 50 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомера ЕД-20. Як волокнистий наповнювач вибрано скляну, вуглецеву і базальтову тканину з діаметром волокон 9...12 мкм.

Відомо [4], що для визначення крайового кута змочування існує декілька найбільш розповсюджених методів. Це, зокрема, - метод капілярного підняття рідини, торсійний метод і метод "вільної краплі". Останній характеризується нескладними технологічними прийомами проведення досліджень і обробки експериментальних результатів. Крім того, він забезпечує отримання наочних експериментальних результатів, доброю точністю вимірювання та малими затратами, що забезпечує його широке використання при дослідженнях.

Вимірювання крайового кута змочування проводили з допомогою мікроскопа марки МБС-6 з фотокамерою "Olimpus C-8080", роздільна здатність якої становить 3264×2448 пікселів. Точність вимірювання крайового кута змочування складала ± 1 град. Схема модернізованої дослідної установки показана на рис. 1.

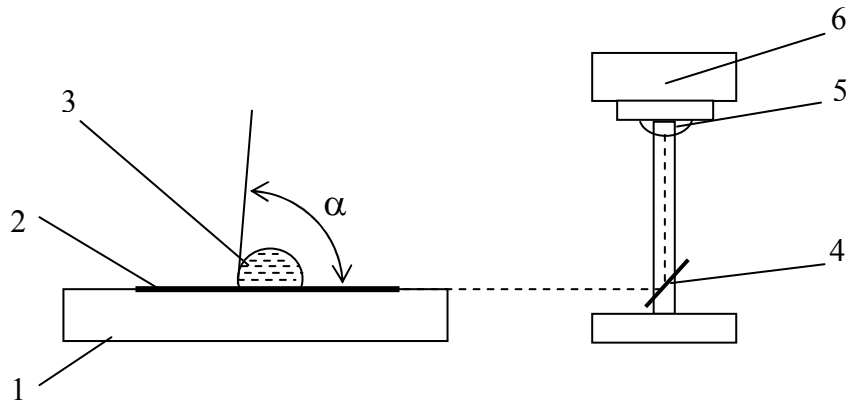


Рисунок 1 - Схема установки для вимірювання крайового кута змочування:
1 – столик; 2 – досліджувана тканина; 3 - крапля композиції; 4 – дзеркало; 5 – мікроскоп;
6 – фотокамера.

Методика дослідження крайового кута змочування ґрунтується на визначенні зміни у часі форми краплі, що знаходиться на поверхні досліджуваного матеріалу. Зауважимо, що крайовий кут вимірювали шляхом апроксимації дотичної до заокруглення краю краплі (рис. 2). У місці пересічення дотичної з прямою субстрату після фотографування визначали крайовий кут змочування. Зазначимо, що цікавим було проведення досліджень зміни вказаного кута у часі на різних субстратах, якими були вихідні і оброблені ультразвуком тканини. Експериментально встановлено, що найбільш цікавим, з наукової і практичної точки зору, є проведення досліджень кута змочування протягом часу $\tau=20...25$ хв. При збільшенні тривалості досліджень суттєвої зміни кута змочування композицій не спостерігали. Зазначимо, що дослідження проводили, приймаючи початкові умови зміни кута на чистому в'язучому. Після цього досліджували вплив наповнювача і УЗО на зміну кута змочування у часі.

При цьому зауважимо, що при аналогічних дослідженнях з використанням вуглецевої і базальтової тканин спостерігали зростання крайового кута змочування при уведенні дисперсних наповнювачів (рис. 4, рис. 5).

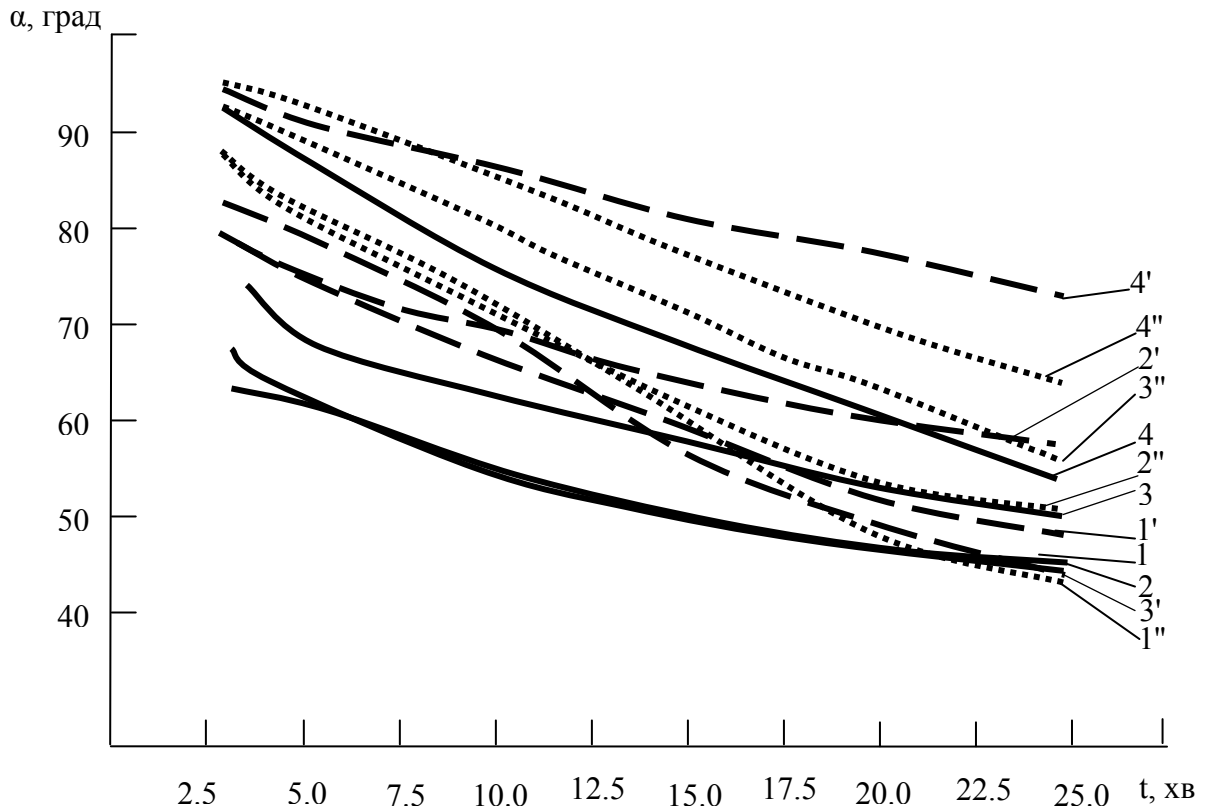


Рисунок 3 - Залежність кута змочування α від часу до скляної тканини для композицій з дисперсним наповнювачем (50 мас.ч на 100 мас.ч матриці): 1-вихідна смола, 1'-УЗО смоли, 1''- УЗО смоли та волокна; 2-вихідна композиція з оксидом алюмінію, 2'-УЗО композиції з оксидом алюмінію, 2''- УЗО композиції з оксидом алюмінію та волокна, 3-вихідна смола з оксид хрому, 3'-УЗО композиції з оксидом хрому, 3''- УЗО композиції з оксидом хрому та волокна, 4-вихідна смола з газовою сажею, 4'-УЗО композиції з газовою сажею, 4''- УЗО композиції з газовою сажею та волокна.

Зазначимо, що після $\tau=25$ хв. при дослідженні вуглецевої і базальтової тканин спостерігали суттєве підвищення кута змочування порівняно з вихідною смолою усіх композицій незалежно від природи дисперсного наповнювача (у 1,2...1,4 рази). Це пояснюють, у першу чергу, зміною молекулярної рухливості в адсорбційному шарі навколо дисперсної частинки вже на початкових етапах формування композиції. Відомо [3], що уведення феромагнітного наповнювача, порівняно з пара- і діаманетиками, забезпечує суттєву фізичну міжфазну взаємодію навіть при використанні неактивного, з хімічної точки зору, субстрату. Це зумовлено виникненням взаємодії магнітного моменту дисперсних частинок з дипольним моментом макромолекул матриці. Виходячи з цього, можна стверджувати, що така взаємодія, як і адсорбційна забезпечує значне підвищення кута змочування вже на початкових етапах формування матеріалу. На наступному етапі проводили додаткову обробку композицій, що містять усі види дисперсних наповнювачів, ультразвуковим полем. Відомо [3], що при такій обробці олігомер отримує значний енергетичний імпульс. Це зумовлює додаткове утворення радикалів. Останні, у свою чергу, мають більшу рухливість, порівняно з ланцюгами макромолекул, що забезпечує кращу міжфазну взаємодію у композиціях. Це експериментально підтверджено при визначенні кута змочування вихідних і модифікованих УЗО композицій до тканин різної природи.

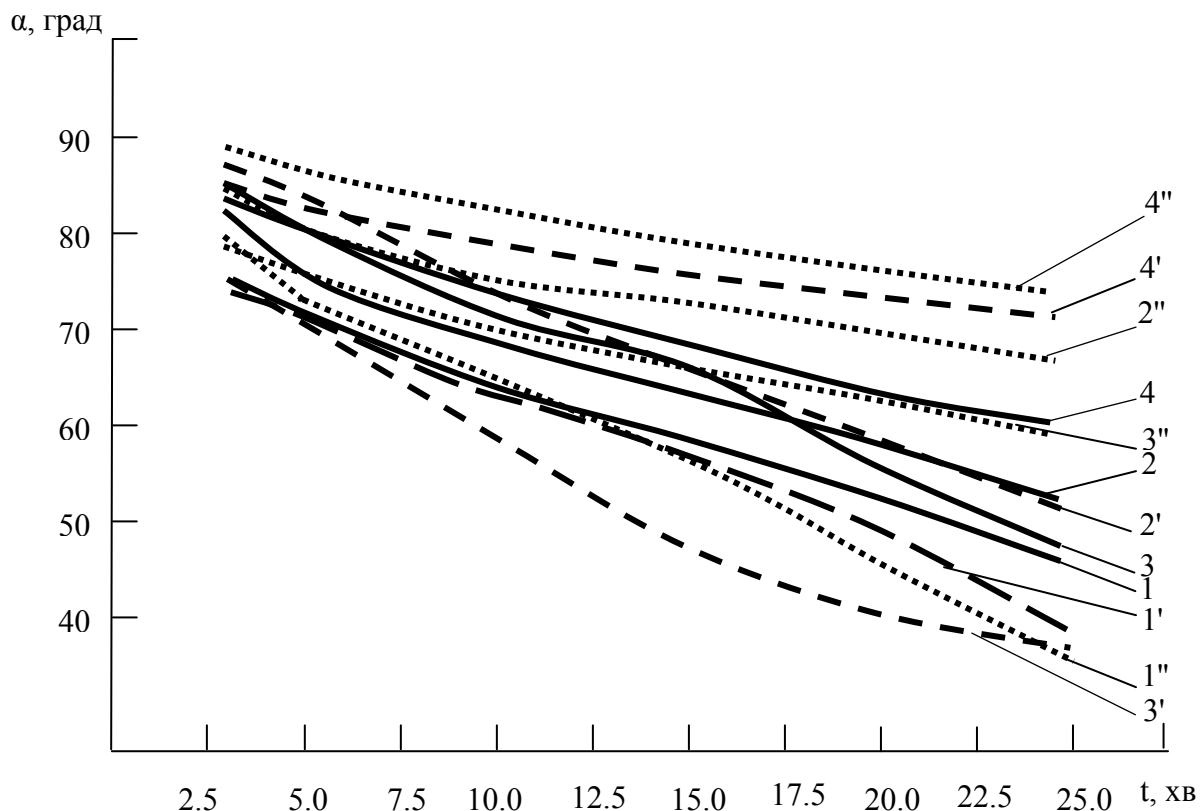


Рисунок 4 - Залежність кута змочування α від часу до вуглецевої тканини для композицій з дисперсним наповнювачем (50 мас.ч на 100 мас.ч матриці): 1-вихідна смола, 1'-УЗО смоли, 1'' - УЗО смоли та волокна; 2-вихідна композиція з оксидом алюмінію, 2'-УЗО композиції з оксидом алюмінію, 2'' - УЗО композиції з оксидом алюмінію та волокна, 3-вихідна смола з оксид хрому, 3'-УЗО композиції з оксидом хрому, 3'' - УЗО композиції з оксидом хрому та волокна, 4-вихідна смола з газовою сажею, 4'-УЗО композиції з газовою сажею, 4'' - УЗО композиції з газовою сажею та волокна.

Зокрема, встановлено, що після УЗО композицій спостерігали зростання крайового кута змочування для усіх, без винятку, композицій до скляної і базальтової тканини (табл. 1...3). Навпаки, спостерігали зменшення вказаного кута після УЗО композиції з оксидом хрому на вуглецевій тканині. При уведенні активного, з точки зору магнітної сприйнятності, дисперсного наповнювача - газової сажі спостерігали максимальне підвищення кута змочування (до 85...95 %) після УЗО композицій. Отже, показано, що уведення феромагнітних частинок газової сажі приводить до утворення більш жорсткої системи, що характеризується зниженням рухливості молекул вже на початкових етапах формування матеріалу.

Зазначимо, що при використанні різних типів тканин найбільш високим кутом змочування незалежно від природи дисперсних частинок характеризуються базальтові і скляні волокна. Встановлено, що кут змочування при їх використанні зростає на 10...12 % відносно вуглецевого волокна. Вказані результати є важливими при розробці технології формування КМ. Це, у свою чергу, дає можливість направлено регулювати експлуатаційні характеристики таких матеріалів.

На наступному етапі цікавим, з наукової точки зору, було проведення досліджень при одночасній комплексній обробці ультразвуковим полем як композицій, так і незалежно тканин. Зазначимо, що тканини обробляли ультразвуком у водяному середовищі за розробленою методикою.

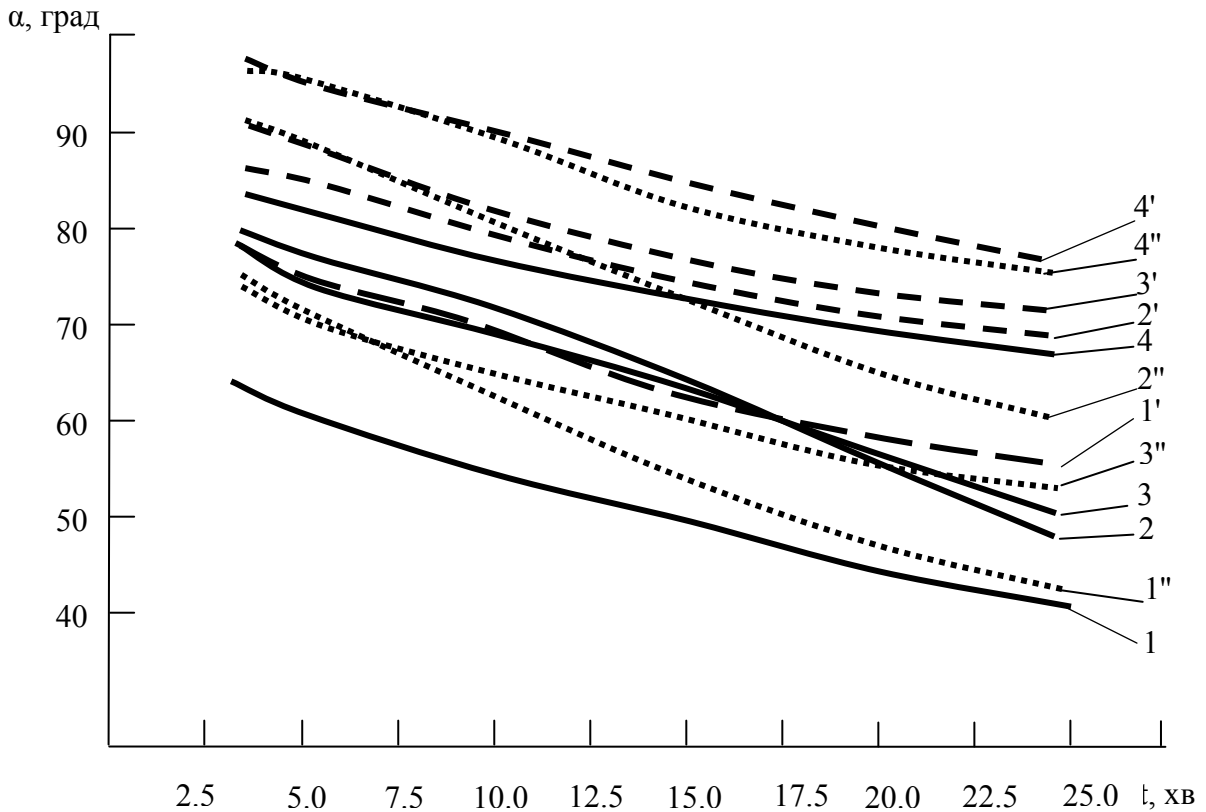


Рисунок 5 - Залежність кута змочування α від часу до базальтової тканини для композицій з дисперсним наповнювачем (50 мас.ч на 100 мас.ч матриці): 1-вихідна смола, 1'-УЗО смоли, 1''- УЗО смоли та волокна; 2-вихідна композиція з оксидом алюмінію, 2'-УЗО композиції з оксидом алюмінію, 2''- УЗО композиції з оксидом алюмінію та волокна, 3-вихідна смола з оксид хрому, 3'-УЗО композиції з оксидом хрому, 3''- УЗО композиції з оксидом хрому та волокна, 4-вихідна смола з газовою сажею, 4'-УЗО композиції з газовою сажею, 4''- УЗО композиції з газовою сажею та волокна.

При цьому тканини піддавались УЗО у водяному середовищі з подальшою термообробкою. Встановлено, що в усіх випадках на початкових етапах досліджень незалежно від природи дисперсного наповнювача після УЗО композицій і УЗО тканин спостерігали підвищення кута змочування порівняно з матеріалом, де УЗО проводили лише для композицій. При цьому зауважимо, що при використанні ненаповненої епоксидної смоли на кінцевих етапах досліджень (протягом $\tau=25$ хв.) кут змочування після УЗО композицій і тканин суттєво зменшується та досягає навіть менших значень, ніж для КМ без обробки (табл.1...3) для усіх, без винятку, тканин. Зазначимо, що після УЗО спостерігали мікроруйнування волокон з утворенням “вусиків” [3]. Це, у свою чергу, створює бар'єр взаємодії макромолекул і вільних радикалів з основною ниткою тканин на початковому етапі досліджень. Однак зауважимо, що у подальшому це забезпечує більш суттєву адсорбцію, а відповідно і міжфазну взаємодію, що підтверджено дослідженнями крайового кута змочування композицій без дисперсних частинок.

Встановлено, що при уведенні дисперсних наповнювачів і при використанні базальтової тканини з одночасною УЗО композицій і тканини спостерігали зростання кута змочування порівняно з вихідним матеріалом (табл. 3).

Таблиця 1 - Залежність кута змочування композицій від часу до скляної тканини

Вид волокна	Вид дисперсного наповнювача	УЗО композиції	УЗО тканини	Кут змочування, α , град.					
				3 хв.	5 хв.	10 хв.	15 хв.	20 хв.	25 хв.
Скляне	-	-	-	65	63	58	55	53	50
		+	-	79	76	69	64	58	53
		+	+	89	86	78	65	51	48
	Оксид алюмінію	-	-	68	65	59	56	52	50
		+	-	80	78	73	68	63	60
		+	+	88	82	73	65	59	55
	Оксид хрому	-	-	74	68	65	60	57	54
		+	-	83	79	70	58	51	45
		+	+	94	90	81	72	64	58
	ГС	-	-	93	85	78	69	62	55
		+	-	95	91	89	84	81	79
		+	+	96	91	85	77	72	67

Примітка.

+ ультразвукова обробка (УЗО); - вихідний (необроблений) матеріал.

Таблиця 2 - Залежність кута змочування композицій від часу до вуглецевої тканини

Вид волокна	Вид дисперсного наповнювача	УЗО композиції	УЗО тканини	Кут змочування, α , град.					
				3 хв.	5 хв.	10 хв.	15 хв.	20 хв.	25 хв.
Вуглецеве	-	-	-	75	70	63	59	53	47
		+	-	74	72	69	58	50	42
		+	+	80	72	67	56	44	38
	Оксид алюмінію	-	-	82	74	70	66	62	57
		+	-	88	86	73	69	63	56
		+	+	85	78	77	75	74	70
	Оксид хрому	-	-	85	79	71	69	57	50
		+	-	75	69	58	47	42	39
		+	+	79	77	71	69	66	62
	ГС	-	-	84	80	76	70	68	64
		+	-	85	84	80	79	78	77
		+	+	89	86	85	81	80	79

Примітка.

+ ультразвукова обробка (УЗО); - вихідний (необроблений) матеріал.

Таблиця 3 - Залежність кута змочування композицій від часу до базальтової тканини

Вид волокна	Вид дисперсного наповнювача	УЗО композиції	УЗО тканини	Кут змочування, α , град.					
				3 хв.	5 хв.	10 хв.	15 хв.	20 хв.	25 хв.
Базальтове	-	-	-	64	60	56	52	49	46
		+	-	79	73	72	66	64	61
		+	+	75	71	64	57	50	47
	Оксид алюмінію	-	-	80	78	74	64	59	53
		+	-	87	86	80	79	77	75
		+	+	92	89	80	73	65	62
	Оксид хрому	-	-	79	74	70	67	60	55
		+	-	91	88	82	78	76	75
		+	+	73	69	67	65	59	58
	ГС	-	-	83	81	78	77	75	74
		+	-	99	95	90	88	83	80
		+	+	98	96	89	83	80	79

Примітка.

+ ультразвукова обробка (УЗО); - вихідний (необроблений) матеріал.

При цьому зауважимо, що вказаний кут дещо менший порівняно з кутом змочування для таких же матеріалів після УЗО композицій. Це особливо характерно при оцінюванні кута змочування композиції на кінцевому етапі досліджень. Вказані результати пояснюють не лише виникненням вільних радикалів у матриці в процесі УЗО, але й їхньою значною рухливістю при структуроутворенні КМ. Показано (табл. 3), що протягом незначного проміжку часу ($\tau=8\ldots 10$ хв.) вказані радикали проникають у пори волокон і тканин, що суттєво зменшує крайовий кут змочування.

Висновки. Виходячи з експериментальних результатів, можна стверджувати, що важливе значення при формуванні КМ має не лише природа дисперсного наповнювача і режими модифікації УЗО композицій, але й природа тканини і спосіб їх попередньої обробки. Встановлено, що на початковому етапі при обробці матриці максимальний кут змочування спостерігали при використанні скляних тканин. У подальшому при введенні дисперсних частинок максимальний кут змочування спостерігали при використанні базальтової тканини і дисперсних частинок магнітної природи - газової сажі. Особливо цікавим з наукової і практичної точки зору є використання "гібридного" (дисперсного та волокнистого) наповнювача з одночасною УЗО композицій і тканин. Це забезпечує не лише активацію поверхні волокнистого і дисперсного наповнювача, але й поліпшує міжфазну взаємодію вже на початкових етапах формування епоксикомполімерів. Отже, шляхом оптимального підбору інгредієнтів композитів та режимів їх ультразвукової обробки можливо прогнозовано регулювати структурні процеси, що проходять на межі поділу фаз. Це дозволяє створювати композити з наперед заданими властивостями.

У подальшому автором планується дослідити вплив ультразвукової обробки інгредієнтів епоксидних композицій на повзучість матеріалу в умовах агресивних середовищ.

Influence of a ultrasonic field on reological properties epoxy composite is analysed, at use disperse and fibrous store the different nature. It is established, that at formation of composit materials the great value has not only the nature store, but also a way of its preliminary processing. Experimentally it is proved, that preliminary processing a ultrasonic field disperse and fibrous store allows to adjust in a wide range operational

Література

1. Тризно М.С., Москалев Е. В. Клеи и склеивание. – Л.: Химия, 1990.-120 с.
2. Межиковский М.С. Полимер-олигомерные композиты // Химия. –1989.-№7.- С.5-14.
3. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Чихіра І.В., Микитишин А.Г. Епоксикомполімери. Вплив ультразвукової обробки волокон у водяному середовищі на релаксаційні процеси // Хімічна промисловість України.- 2005.-№3.-С.29-34.
4. Корякина М.И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий.-М.: Химия, 1977.-234 с.

Одержано 10.11.2005 р.