

УДК 667.64:678.026

ВПЛИВ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ ОБРОБКИ НА МЕХАНІЧНІ І ТЕПЛО- ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

А. В. БУКЕТОВ, О. О. САПРОНОВ, М. В. БРАЇЛО, В. Л. АЛЕКСЕНКО

Херсонська державна морська академія

Досліджено вплив оптимального режиму ультразвукової обробки на фізико-механічні і теплофізичні властивості нанокompозитів, максимальні показники яких спостерігали за введення у епоксидну в'язь нанодисперсного наповнювача спеченого композита при вмісті 0,05 м.р. на 100 м.р. епоксидного олігомеру. При цьому адгезійна міцність під час зсуву становить $\sigma_{\tau} = 15,0$ МПа, модуль пружності – $E = 3,7$ ГПа, руйнівні напруження за згину – $\sigma_B = 100$ МПа, теплотривкість (за Мартенсом) – $T = 342$ К.

Ключові слова: *епоксидний композит, фізико-механічні і теплофізичні властивості, нанопаповнювач.*

Відомо [1], що полімерні композити і захисні протикорозійні покриття на їх основі широко використовують у промисловості, у тому числі і суднобудуванні, завдяки підвищеним експлуатаційним характеристикам. На сьогодні область застосування композитних матеріалів (КМ) на полімерній основі постійно та стрімко розширюється. Водночас розвивають і впроваджують нанокompозити та новітні технології їх формування. Нанотехнології забезпечують якісний стрибок у отриманні матеріалів з поліпшеними протикорозійними властивостями з точки зору синергетики, тобто поєднання властивостей інгредієнтів для отримання КМ з на порядок вищими характеристиками.

Використання нанопаповнювачів дає змогу отримати високоміцні, порівняно з традиційними, матеріали з підвищеними експлуатаційними, а відповідно, і протикорозійними характеристиками та зносотривкістю. Доведено, що наночастинки є дискретними включеннями, які складаються з окремих елементів (атомів), зв'язки між якими реалізуються через сили міжатомної взаємодії [1]. Проте відмінність технології виготовлення модифікованого наночастинками КМ полягає у необхідності досягнення рівномірного їх розподілу за об'ємом у композиції до введення твердника. Тому дослідження, пов'язані із розробленням нових технологій формування нанокompозитів та аналізом їх структури та властивостей, є актуальні.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Слід зазначити, що для розроблення покриттів на основі епоксидної діанової смоли ED-20 важливими чинниками на початковому етапі формування КМ є: технологія формування, оптимізація інгредієнтів КМ, а також механізм перебігу фізико-хімічних процесів зшивання під час введення нанодисперсних наповнювачів різної молекулярної структури у епоксидну в'язь. Відомо [2], що одним з важливих напрямків поліпшення міжфазової взаємодії під час структуроутворення КМ і, як наслідок, підвищення їх фізико-механічних та експлуатаційних характеристик є попередня обробка інгредієнтів композитів зовнішніми енергетичними полями. У цьому плані перспективною є ультразвукова обробка (УЗО) (за оптимальних параметрів та часових режи-

Контактна особа: А. В. БУКЕТОВ, e-mail: buketov@tstu.edu.ua

мів) епоксидних композицій до введення твердника, яка забезпечує активацію структуроутворення.

Відомо [3], що найефективніше вводити наночастинки у середовище з невисокою в'язкістю. Щоб досягнути рівномірного розподілу нанонаповнювача у епоксидному олігомері ЕД-20, розробили технологію введення частинок у епоксидну в'язь, яка передбачає попереднє підігрівання олігомеру до $T = 353$ К впродовж часу $\tau = 20 \pm 1$ min з подальшою УЗО композиції.

Мета роботи – дослідити вплив режимів УЗО на фізико-механічні та теплофізичні властивості епоксикомпозитних наноматеріалів.

Матеріали та методика дослідження. Як основний компонент для в'язі під час формування епоксидних КМ вибрали епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується комплексом властивостей, а саме: високою міцністю адгезійних з'єднань до металевої основи, можливістю затвердіння за низьких температур, малою усадкою, відсутністю летючих речовин під час формування у виробі, технологічністю під час нанесення на деталі зі складним профілем поверхні. Відомо [4], що молекули епоксидних олігомерів містять гліцидилові та епоксидні групи, які здатні, взаємодіючи з твердником, формувати зшити структуру в матеріалі у вигляді сітки.

Як наповнювач використали нанодисперсні частинки спеченого композита (ННСК), до складу якого входять олігоелементи (мінерали, солі, метали). Зокрема, до олігоелементів належать: вуглець, бікарбонати, залізо, цинк, магній, натрій, марганець. ННСК вводили у в'язь за вмісту 0,05 т.р. (тут і далі на 100 т.р. епоксидного олігомеру ЕД-20).

Щоб зшити епоксидні композиції, використали твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78), завдяки якому матеріали тверднуть за кімнатної температури. Відомо [5], що ПЕПА є низькомолекулярною речовиною, яка складається з таких взаємозв'язаних компонентів: $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$. Різні стадії зшивання моделювали і досліджували за введення твердника у композицію за вмісту 10 т.р., щоб визначити оптимальне співвідношення компонентів у системі в'язь–нанонаповнювач.

Як зазначалось вище, в'язкість олігомеру, в який вводять ННСК, має велике значення. Також відомо [5], що рівномірний розподіл частинок нанонаповнювача у КМ не можливий без застосування зовнішніх енергетичних полів. Тому використали метод, заснований на застосуванні ультразвукових коливань, котрі зумовлюють кавітаційні процеси, що, у свою чергу, поліпшує змочування частинок та властивості матеріалів. Вплив ультразвукової кавітації призводить до активації епоксидних макромолекул, додаткового зниження в'язкості системи, а також до зростання температури полімерної в'язі. Ймовірна причина поліпшення властивостей КМ полягає в утворенні активних радикалів у епоксидній в'язі за рахунок впливу високочастотних імпульсів і сегментальної рухливості безпосередньо макромолекул. Це, у свою чергу, забезпечує кращу взаємодію активних радикалів з частинками наповнювача, що поліпшує адгезійні і когезійні властивості КМ [5, 6].

Вибір технологічних режимів формування нанокompозитних матеріалів є одним з основних напрямків дослідження і регулювання їхніх характеристик, тому епоксидний матеріал з ННСК формували за такою технологією: попереднє дозування епоксидної діанової смоли ЕД-20, підігрівання її та нанодисперсного наповнювача до температури $T = 353 \pm 2$ К і витримка компонентів за цієї температури упродовж часу $\tau = 20 \pm 0,1$ min; дозування наповнювача та подальше введення його в епоксидну в'язь; гідродинамічне суміщення олігомеру ЕД-20 і нанонаповнювача упродовж часу $\tau = 1 \pm 0,1$ min; УЗО композиції – $\tau_t = 1,5 \pm 0,1$ min; охолодження композиції до кімнатної температури впродовж $\tau = 60 \pm 5$ min; введення

твердника ПЕПА і перемішування композиції впродовж часу $\tau = 5 \pm 0,1$ min. Далі затверджували КМ за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримування упродовж $\tau = 12,0 \pm 0,1$ h за температури $T = 293 \pm 2$ K, нагрівання зі швидкістю $v = 3$ K/min до температури $T = 393 \pm 2$ K, витримування КМ упродовж $\tau = 2,0 \pm 0,05$ h, повільне охолодження до температури $T = 293 \pm 2$ K. Щоб стабілізувати структурні процеси у матриці, зразки витримували упродовж 24 h на повітрі за температури $T = 293 \pm 2$ K для подальшого експериментального випробування.

Визначили оптимальні параметри і режими попередньої УЗО композицій (до введення твердника) з нанодисперсним наповнювачем експериментально, а саме, дослідженням фізико-механічних і теплофізичних властивостей КМ.

Зазначимо, що адгезійну міцність за зсуву визначали згідно з ГОСТ 14760-69, а руйнівне напруження і модуль пружності за згину КМ – згідно з ГОСТ 4648-71 і ГОСТ 9550-81, відповідно. Параметри зразків: довжина $l = 120 \pm 2$ mm, ширина $b = 15 \pm 0,5$ mm, висота $h = 10 \pm 0,5$ mm. Теплотривкість (за Мартенсом) КМ визначали згідно з ГОСТ 21341-75. Методика дослідження полягала у визначенні температури, за якої досліджуваний зразок деформувався б на задану величину (6 mm) за швидкості нагріву $v = 3$ K/min під дією постійного згинального навантаження $F = 5 \pm 0,5$ МПа.

Результати досліджень та їх обговорення. Композицію з нанонаповнювачем обробляли модернізованим диспергатором УЗДН-А1200Т. Діапазон робочої частоти $\nu = 20 \dots 25$ kHz, потужність ультразвуку $N = 400 \dots 1200$ W. Амплітуда коливань диспергатора становить $A = 10 \dots 20$ μ m, а його діаметр $d = 20$ mm.

Температурно-часові режими УЗО композиції з ННСК встановлювали за результатами аналізу досліджень адгезійної міцності за зсуву, фізико-механічних (руйнівні напруження і модуль пружності за згину) та теплофізичних (теплотривкість (за Мартенсом)) властивостей КМ. Досліджували у два етапи: оптимізували загальний час обробки (τ_t) і тривалість ультразвукового імпульсу (τ_p).

Дослідження впливу загального часу УЗО композиції. Випробовували у діапазоні загальної тривалості обробки $\tau_t = 0,5 \dots 3,0$ min (рис. 1 і 2). Довели, що тривалість УЗО суттєво впливає на механізм перебігу фізико-хімічних процесів зшивання КМ за введення нанодисперсного наповнювача в епоксидну в'язь, а отже, і на властивості композитів у цілому. Встановили, що адгезійна міцність за зсуву вихідної (необробленої ультразвуком) епоксидної матриці становить $\sigma_\tau = 8,9$ МПа, модуль пружності за згину – $E = 2,8$ GPa, руйнівні напруження за згину – $\sigma_B = 47,6$ МПа, а теплотривкість за Мартенсом – $T = 338$ K. Після УЗО адгезійна міцність матриці зростає до $\sigma_\tau = 9,0$ МПа, модуль пружності за згину – до $E_B = 2,9$ GPa, руйнівні напруження – до $\sigma_B = 48,0$ МПа, а теплотривкість за Мартенсом – до $T = 341$ K.

Зазначимо, що УЗО епоксидної в'язі здійснювали до введення твердника упродовж часу $\tau_t = 1,5 \pm 0,1$ min. Отже, можна констатувати, що УЗО безпосередньо в'язі призводить до несуттєвого поліпшення фізико-механічних властивостей матриці. Це зумовлено тим, що під час УЗО у в'язі відбуваються кавітаційні процеси, які забезпечують активацію макромолекул епоксидного олігомеру і утворення вільних радикалів. Останні, порівняно з вихідними макромолекулами, є мобільнішими для взаємодії під час зшивання, що, у свою чергу, забезпечує підвищення гель-фракції матриці, а, відповідно, і її адгезійної, когезійної міцності, а також теплотривкості [5].

Експериментально встановили, що під час введення у в'язь частинок ННСК за вибраного вмісту ($q = 0,05$ m.p.) важливе значення має загальна тривалість УЗО композиції. Максимальне збільшення адгезійної міцності за зсуву з $\sigma_\tau =$

= 8,9 МПа до $\sigma_{\tau} = 15,0$ МПа спостерігали після обробки композиції ультразвуком упродовж $\tau_t = 1,0$ min. Спочатку адгезійна міцність при загальній тривалості обробки $\tau_t = 0,5$ min зростає до $\sigma_{\tau} = 10,8$ МПа, після чого за УЗО упродовж часу $\tau_t = 1,0$ min становить $\sigma_{\tau} = 15,0$ МПа, а при $\tau_t = 1,5$ min зменшується до $\sigma_{\tau} = 14,6$ МПа, тобто адгезійні властивості спочатку зростають зі збільшенням часу обробки, а потім зменшуються і за тривалості обробки $\tau_t = 2,0 \dots 3,0$ min показники адгезійної міцності за зсуву становлять $\sigma_{\tau} = 9,8 \dots 12,0$ МПа (рис. 1).

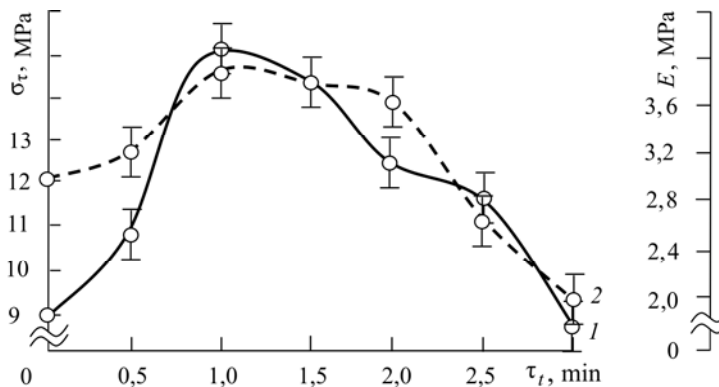


Рис. 1. Залежність адгезійної міцності під час зсуву σ_{τ} (1) і модуля пружності під час згину E (2) від загальної тривалості τ_t УЗО композиції.

Fig. 1. Dependence of adhesion strength in shear σ_{τ} (1) and modulus of elasticity in bending E (2) on the total time τ_t of ultrasonic treated (UST) compositions.

Максимальне збільшення модуля пружності за згину з $E = 2,8$ GPa до $E = 3,7$ GPa спостерігали після обробки композиції ультразвуком упродовж загального часу $\tau_t = 1,0$ min. Спочатку модуль пружності КМ при $\tau_t = 0,5$ min становить $E = 3,2$ GPa, потім зі збільшенням загальної тривалості обробки до $\tau_t = 1,0$ min зростає до $E = 3,7$ GPa. В проміжку часу $\tau_t = 1,0 \dots 1,5$ min досліджувана характеристика змінюється несуттєво (результати відрізняються в межах похибки експерименту), а потім модуль пружності різко зменшується і при $\tau_t = 2,0 \dots 3,0$ min становить $E = 2,0 \dots 3,6$ GPa (рис. 1).

Також встановили, що максимальне збільшення руйнівного напруження за згину з $\sigma_B = 48$ МПа до $\sigma_B = 100$ МПа відбулось після обробки композиції ультразвуком упродовж загального часу $\tau_t = 1,5$ min. При $\tau_t = 0,5$ min руйнівні напруження становлять $\sigma_B = 52$ МПа, але зі збільшенням загальної тривалості обробки до $\tau_t = 1,0$ min вони зростають, досягаючи $\sigma_B = 74$ МПа, і продовжують зростати за подальшого збільшення часу УЗО. При $\tau_t = 1,5$ min напруження за згину сягають максимуму і становлять $\sigma_B = 100$ МПа. Зі збільшенням тривалості УЗО композиції до $\tau_t = 2,0 \dots 3,0$ min руйнівні напруження за згину зменшуються і становлять $\sigma_B = 40 \dots 74$ МПа (рис. 2).

Як бачимо (рис. 2), вплив УЗО на зміну теплофізичних властивостей КМ є несуттєвий. Показано, що після обробки композиції ультразвуком упродовж загального часу $\tau_t = 1,5$ min підвищення теплотривкості спостерігали в межах похибки експерименту (з $T = 341$ K до $T = 342$ K). Аналогічно при УЗО композиції $\tau_t = 0,5 \dots 1,5$ min теплотривкість КМ знаходиться в межах $T = 341 \dots 342$ K. Крім того, встановили, що після УЗО композиції упродовж часу $\tau_t = 1,5 \dots 3,0$ min теплотривкість знижується до $T = 339$ K.

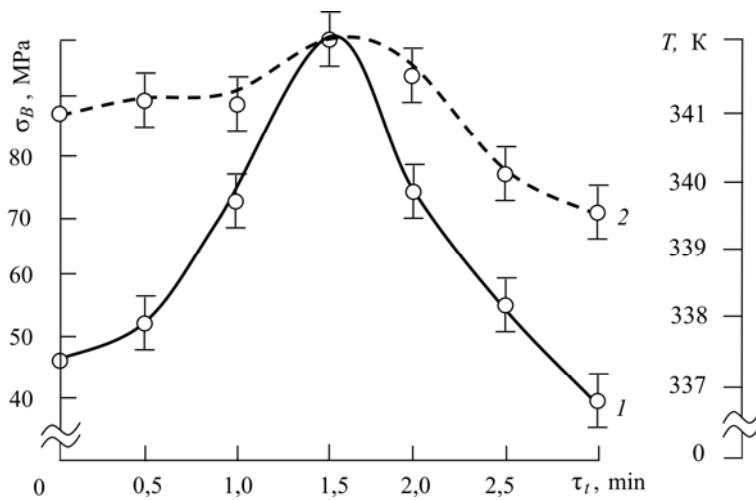


Рис. 2. Залежність руйнівного напруження за згину σ_B (1) і теплотривкості за Мартенсом T (2) від загального часу (τ_t) УЗО композиції.

Fig. 2. Dependence of failure stress in bending σ_B (1) and heat resistance by Martens T (2) on the total time (τ_t) of UST compositions.

Отже, встановлено підвищення фізико-механічних та теплофізичних властивостей за оптимальної загальної тривалості УЗО, що, як показано вище, зумовлено активацією макромолекул в'язі внаслідок перебігу кавітаційних процесів в олігомері, а також кращим змочуванням наповнювача і рівномірним його розподілом у композиції. На основі наведених результатів досліджень на першому етапі визначено оптимальний загальний час УЗО композиції, який становить $\tau_t = (1,0 \dots 1,5) \pm 0,1$ min. На наступному етапі ставили завдання оптимізувати тривалість імпульсу (τ_p) УЗО композиції.

Дослідження впливу тривалості імпульсу УЗО композиції. Випробовували у діапазоні тривалості імпульсу обробки $\tau_p = 3 \dots 90$ s (рис. 3 і 4). Максимальне збільшення адгезійної міцності за зсуву з $\sigma_\tau = 8,9$ МПа до $\sigma_\tau = 15,0$ МПа спостерігали після обробки композиції ультразвуком з тривалістю імпульсу $\tau_p = 10$ s (рис. 3). Подальше збільшення тривалості імпульсу до $\tau_p = 90$ s призводить до зменшення адгезійної міцності КМ до $\sigma_\tau = 11,2$ МПа.

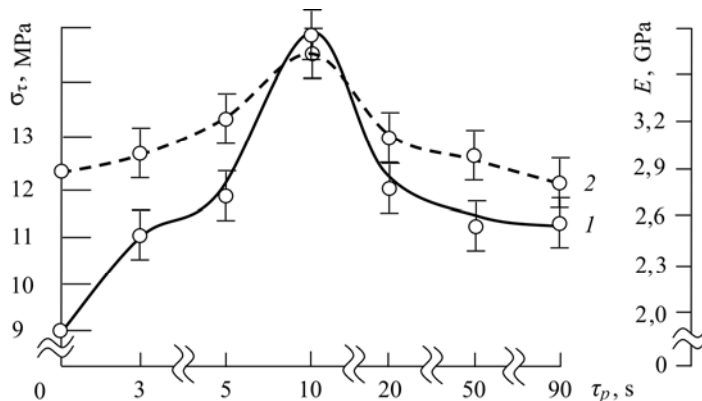


Рис. 3. Залежність адгезійної міцності за зсуву σ_τ (1) і модуля пружності E (2) від тривалості імпульсу τ_p УЗО композиції.

Fig. 3. Dependence of adhesion strength in shear σ_τ (1) and elastic modulus E (2) on pulse duration τ_p of UST compositions.

Водночас встановили, що зі збільшенням тривалості імпульсу модуль пружності спочатку поступово зростає (при $\tau_p = 3 \dots 10$ s він становить $E = 3,0 \dots 3,7$ GPa), а потім зменшується і за тривалості імпульсу $\tau_p = 20 \dots 90$ s становить $E = 3,1 \dots 2,8$ GPa (рис. 3). Максимальне збільшення руйнівного напруження за згину з $\sigma_B = 48$ МПа до $\sigma_B = 100$ МПа спостерігали після обробки композиції ультразвуком упродовж $\tau_p = 10$ s. При $\tau_p = 3$ s руйнівні напруження становлять $\sigma_B = 70$ МПа, але зі збільшенням тривалості імпульсу до $\tau_p = 5$ s вони зростають, досягаючи $\sigma_B = 74$ МПа. Подальше збільшення тривалості імпульсу до $\tau_p = 10$ s призводить до формування КМ з руйнівними напруженнями за згину $\sigma_B = 100$ МПа. В проміжку часу обробки з тривалістю імпульсу $\tau_p = 20 \dots 90$ s вони зменшуються і становлять $\sigma_B = 75 \dots 80$ МПа (рис. 4).

Оптимальний режим УЗО, в свою чергу, сприяє незначному підвищенню теплотривкості з $T = 339$ К до $T = 342$ К, яке спостерігали після обробки композиції ультразвуком за тривалості імпульсу $\tau_p = 10$ s. У діапазоні тривалості імпульсу за УЗО $\tau_p = 3 \dots 10$ s теплотривкість знаходиться в межах $T = 339 \dots 342$ К, але після обробки композиції з тривалістю імпульсу $\tau_p = 20 \dots 90$ s вона знижується з $T = 342$ до $T = 341$ К. Тобто можна констатувати, що теплотривкість КМ (вміст ННСК $q = 0,05$ т.р.) за оптимальної УЗО з тривалістю імпульсу $\tau_p = 10$ s знаходиться в межах показників теплотривкості епоксидної матриці.

Отже, на основі наведених результатів досліджень встановили оптимальні часові режими УЗО композиції з частинками ННСК для отримання КМ з поліпшеними фізико-механічними і теплофізичними властивостями, а саме: $\tau_t = 1,0 \dots 1,5$ min, $\tau_p = 10$ s.

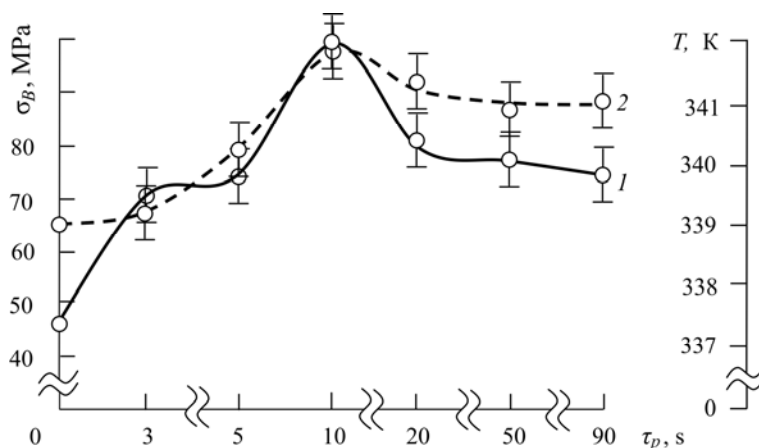


Рис. 4. Залежність руйнівного напруження за згину σ_B (1) і теплотривкості за Мартенсом T (2) від тривалості імпульсу τ_p УЗО композиції.

Fig. 4. Dependence of failure stress in bending σ_B (1) and heat resistance by Martens T (2) on the pulse duration τ_p of UST compositions.

ВИСНОВКИ

Встановлено вплив оптимального режиму ультразвукової обробки на фізико-механічні і теплофізичні властивості епоксидних протикорозійних нанокompозитів. Доведено, що оптимальна загальна тривалість ультразвукової обробки композиції з частинками нанодисперсного наповнювача спеченого композита з вмістом $q = 0,05$ т.р. для отримання композитів з поліпшеними фізико-механічними і теплофізичними властивостями становить $\tau_t = (1,0 \dots 1,5) \pm 0,1$ min, а тривалість імпульсу $\tau_p = 10$ s. При цьому адгезійна міцність КМ за зсуву становить $\sigma_\tau =$

= 15,0 МПа, модуль пружності – $E = 3,7$ ГПа, руйнівні напруження за згину – $\sigma_B = 100$ МПа, теплотривкість (за Мартенсом) – $T = 342$ К.

Встановлено технологічні режими формування епоксидних протикорозійних нанокompозитних матеріалів. Доведено, що такі критерії, як загальний час обробки та тривалість імпульсу перебігу кавітаційних процесів у композиції, є основними чинниками (окрім природи і вмісту частинок наповнювача) підвищення адгезійної міцності і когезійних характеристик протикорозійних епоксикompозитів.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние оптимального режима ультразвуковой обработки на физико-механические и теплофизические свойства нанокompозитов, максимальные показатели которых наблюдали при введении в эпоксидное связующее нанодисперсного наполнителя спеченного композита при содержании 0,05 м.р. на 100 м.р. эпоксидного олигомера. При этом адгезионная прочность при сдвиге составляет $\sigma_\tau = 15,0$ МПа, модуль упругости – $E = 3,7$ ГПа, разрушающее напряжение при изгибе – $\sigma_B = 100$ МПа, теплостойкость (по Мартенсу) – $T = 342$ К.

SUMMARY. The optimal mode of ultrasonic treatment on the physico-mechanical and thermal-physical properties of nanocomposites is investigated. Maximum values of which were observed with the introduction of epoxy binder nano-dispersive filler of the sintered composite, the epoxy oligomer content being 0.05 m.p. per 100 m.p. In this case, the adhesive shear strength is $\sigma_\tau = 15.0$ МПа and the elasticity modulus – $E = 3.7$ ГПа, tensile stress in bending – $\sigma_B = 100$ МПа and temperature resistance (Martens) – $T = 342$ К.

1. *Большаков В. И., Андрианов И. В., Данишевский В. В.* Асимптотические методы расчета композитных материалов с учетом внутренней структуры. – Днепропетровск: Пороги, 2008. – 196 с.
2. *Фабуляк Ф. Г.* Молекулярная подвижность полимеров в поверхностных слоях. – К.: Наук. думка, 1983. – 144 с.
3. *Низина Т. А., Кисляков П. А., Кузнецов Н. М.* Экспериментальные исследования упруго-прочностных характеристик эпоксидных композитов, модифицированных наночастицами // Строительство, архитектура, дизайн. – 2009. – Вып. 1 (5). – С. 23–32.
4. *Москалев Е. В., Вишневская Л. П., Тривно М. С.* Опыт ультразвукового склеивания при использовании эпоксидных адгезивов. – Л.: ЛДНТП, 1983. – 16 с.
5. *Букетов А. В., Стухляк П. Д., Чихіра І. В.* Властивості модифікованих ультразвуком епоксипластів. – Тернопіль: Крок, 2011. – 201 с.
6. *Нарусберг В. Л., Тетере Г. А.* Устойчивость и оптимизация оболочек из композитов. – Рига: Зинатне, 1988. – 299 с.

Одержано 14.06.2013