

УДК 621.763

В.П. Кашицький, П.П. Савчук, І.В. Боярська, М.Д. Мельничук, В.Ф. Лабунець
ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ЕПОКСИКОМПОЗИТНИХ
МАТЕРІАЛІВ В ПОЛІ СТРУМІВ НАДВИСОКИХ ЧАСТОТ

В роботі приведені результати досліджень інтенсивності впливу електромагнітного випромінювання на фізико-механічні властивості і ступінь структурування епоксидних композиційних матеріалів. Показано позитивний вплив обробки в полі струмів надвисоких частот при формуванні епоксикомполімерів наповнених високодисперсними частинками. Подані рекомендації щодо шляхів впровадження оптимізованих композицій в автомобільну галузь.

Ключові слова: епоксикомполімерні матеріали, струм, надвисокі частоти, полімер.

Рис. 2. Літ. 4.

В.П. Кашицкий, П.П. Савчук, И.В. Боярская, М.Д. Мельничук, В.Ф. Лабунець
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ
ЕПОКСИКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПОЛЕ ТОКОВ СВЕРХВЫСОКИХ

В работе приведены результаты исследований интенсивности влияния электромагнитного излучения на физико-механические свойства и степень структуризации эпоксидных композиционных материалов. Показано положительное влияние обработки в поле токов надвисоких частот при формировании эпоксикомполімерів наполненных высокодисперсными частицами. Поданы рекомендации относительно внедрения оптимизированных композиций в автомобильную отрасль.

Ключевые слова: епоксикомполімерні матеріали, ток, сверхвысокие частоты, полимер.

V. Kashitskiy, P. Savchuk, I. Boyarska, M. Melnichuk, V. Labunets
TEHNOLOGICHNI OSOBLIVOSTI FORMUVANNYA EPOKSIKOMPOZITNIH
MATERIALIV IN POLI STRUMIV NADVISOKIH FREQUENCY

In this paper the results of researches intensity of electromagnetic radiation on the physical and mechanical properties and degree of structuring epoxy composites. The positive effect of treatment in the field of ultra-high frequency currents in the formation of epoxy composition filled with superfine particles. Recommendations on how to implement the optimized compositions in the automotive industry.

Keywords: epoxykompozitni materials, current, ultra-high frequency polymer.

Постановка проблеми. Процес структурування епоксикомполімерних матеріалів вимагає рівномірного досягнення температури по всьому об'єму матеріалу, що потребує досить тривалого нагрівання. Це призводить до значного підвищення собівартості виробів. Крім того, у разі конвективного нагрівання матеріалу зовнішнім джерелом за умови низької його теплопровідності складається ситуація, коли в зовнішніх шарах відбувається процес тверднення і вони починають піддаватись деструкції, а внутрішні шари ще не досягли температури ініціювання процесу полімеризації (поліконденсації). Більше того ступінь полімеризації (об'ємна частка утвореної полімерної сітки), зазвичай не перевищує 85%, що виявляється недостатнім навіть при багатогодинному конвективному нагріві. Через велику частину в полімері реакційно-здатних областей даний матеріал, як правило, недовговічний, оскільки під дією вологи та кисню повітря у процесі експлуатації розтріскується та руйнується.

Кардинальним вирішенням питання, що забезпечило б рівномірне тверднення полімеркомполімерного матеріалу є можливість використання такого методу нагрівання, який би не залежав від теплопровідності. Для вирішення даної задачі запропоновано проводити процес структурування за рахунок поглинання енергії електромагнітних хвиль опромінюваним матеріалом [1]. При цьому швидкість тверднення зростає в десятки разів, а частина реакційно-здатних груп полімерної матриці зменшується у декілька разів.

Під час високочастотного нагрівання відбувається одночасне і рівномірне підвищення температури по всьому перерізу матеріалу [2-4]. Крім того, від звичайного конвективного нагрівання, незалежно від стану навколишнього середовища легко регулюється температура матеріалу. В даний час уже накопичено істотні теоретичні і практичні результати використання електромагнітних випромінювань в різних технологічних процесах отримання полімерних матеріалів. Однак, незважаючи на перспективність даного методу його застосування, як правило, обмежується попереднім структуруванням матеріалів і не отримало ще досить широкого поширення в процесах переробки термореактивних композицій і отримання готових виробів.

Метою досліджень є визначення інтенсивності впливу електромагнітних випромінювань на характер структурування та фізико-механічні характеристики системи на основі епоксидної смоли модифікованої порошками поліфункціональної природи.

© В.П. Кашицький, П.П. Савчук, І.В. Боярська, М.Д. Мельничук, В.Ф. Лабунець

Матеріали і методи досліджень. Для формування епоксикомпозитних матеріалів застосовано епоксидно-діанову смолу ЕД-20 (ГОСТ 10587-84) та твердник поліетиленполіамін (ТУ 2413-357-00203447-99). В якості наповнювачів використано дисперсні порошки заліза, міді, оксидів алюмінію та хрому. Формування зразків здійснено шляхом отримання однорідної композиції до складу якої входили задані компоненти. Залежно від об'єму зразків розраховували кількісний вміст інгредієнтів у масових частинах на 100 мас. ч. епоксидної смоли ЕД-20. До епоксидної смоли ЕД-20 та твердника вводили наповнювачі, попередньо просушені в сушильній шафі для видалення вологи. Сформовану композицію наносили на підготовлену поверхню або заливали у спеціальні форми розмірами 30×40×5 мм та 15×15×10 мм. Сформовані зразки поміщали у поле струмів високої частоти та піддавали обробці за різними режимами.

Твердість матеріалу за методом Брінеля визначали за ГОСТ 1786–80. Дослідження проводили на зразках у формі бруска з гладкою поверхнею товщиною не менше 5 мм і шириною не менше 15 мм. При дослідженні стальну кульку діаметром 10 мм втискували в поверхню досліджуваного матеріалу з навантаженням 2,5 кН протягом 60 с.

Границю міцності при стисканні визначали за ГОСТ 4651–82. Зразки у формі циліндрів діаметром 10 мм і висотою 15 мм піддавали стиску при рівномірному зростаючому зусиллі з швидкістю наближення площадок 2 мм/хв.

Степінь тверднення матеріалів і покриттів визначали за вмістом гель-золь-фракції. Метод оснований на здатності частини матеріалу (плівки), не зв'язаної в полімерну сітку, вимиватися органічним розчинником в екстракторі Сокслета, який працював в автоматичному режимі. Екстракцію зразків у формі пластин розміром 40×70 мм товщиною до 0,5 мм проводили в толуолі протягом 8 год з наступним сушінням при температурі 393 К до постійної маси. Масу зразків до і після екстракції визначали на аналітичних лабораторних вагах з точністю до 0,0001 г.

Обговорення результатів. При нагріванні зразків з енергією 120 Вт протягом 25 с відбулося вспінення епоксиолімерної композиції (рис. 1, а). Даний результат є наслідком того, що при обробці струмами високої частоти відбувається нагрівання матеріалу по всьому об'єму зразка з високою швидкістю, при цьому внаслідок високої температури починається процес видалення летких сполук з композиції.

Тому подальша обробка зразків полягала у розділенні процесу на кілька стадій з витримкою для охолодження. При обробці зразка за наступним режимом: 15 с + 20 с + 45 с + 60 с відбувся рівномірний по всьому об'єму одночасний мікрохвильовий нагрів середовища, яке

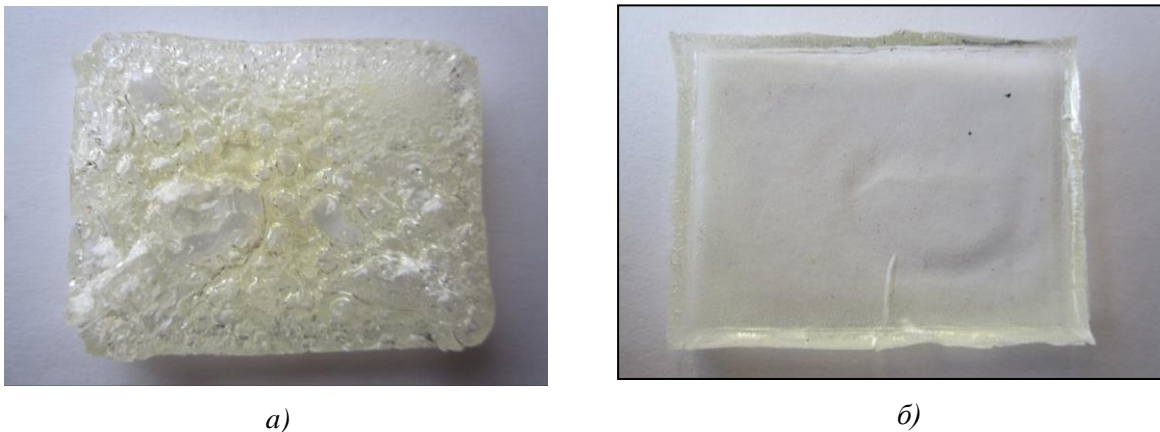


Рис. 1. загальний вигляд зразків після обробки епоксиолімерної композиції з енергією 120 Вт: а) без охолодження; б) з охолодженням

піддається твердненню і прискорюється реакція утворення більш якісної сітчастої полімерної структури за рахунок зменшення частини низькомолекулярних фракцій, що дозволило уникнути локальних перегрівів композиції (рис. 1, б).

Проте, даний режим обробки не забезпечив достатнього тверднення епоксиолімерної складової, тому для досягнення високого ступеня структурування, проводили додаткову обробку з вищими значеннями енергією. Інтенсивність нагрівання підвищується зі збільшенням частоти коливальності і напруженості електричного поля.

Зразок, який піддавався обробці з енергією 250 Вт характеризується наявністю дрібних бульбашок, що свідчить про початок процесу вспінення епоксиолімерної композиції. Даний результат свідчить про недостатнє охолодження зразка між стадіями обробки. Ступінь

структурування зразка становить $G = 86,62\%$ тому можна помітити, що при збільшенні енергії обробки процес структурування відбувається краще. Можна також спостерігати, що при підвищенні енергії обробки твердість зразка також зростає і становить $HV=148$ МПа.

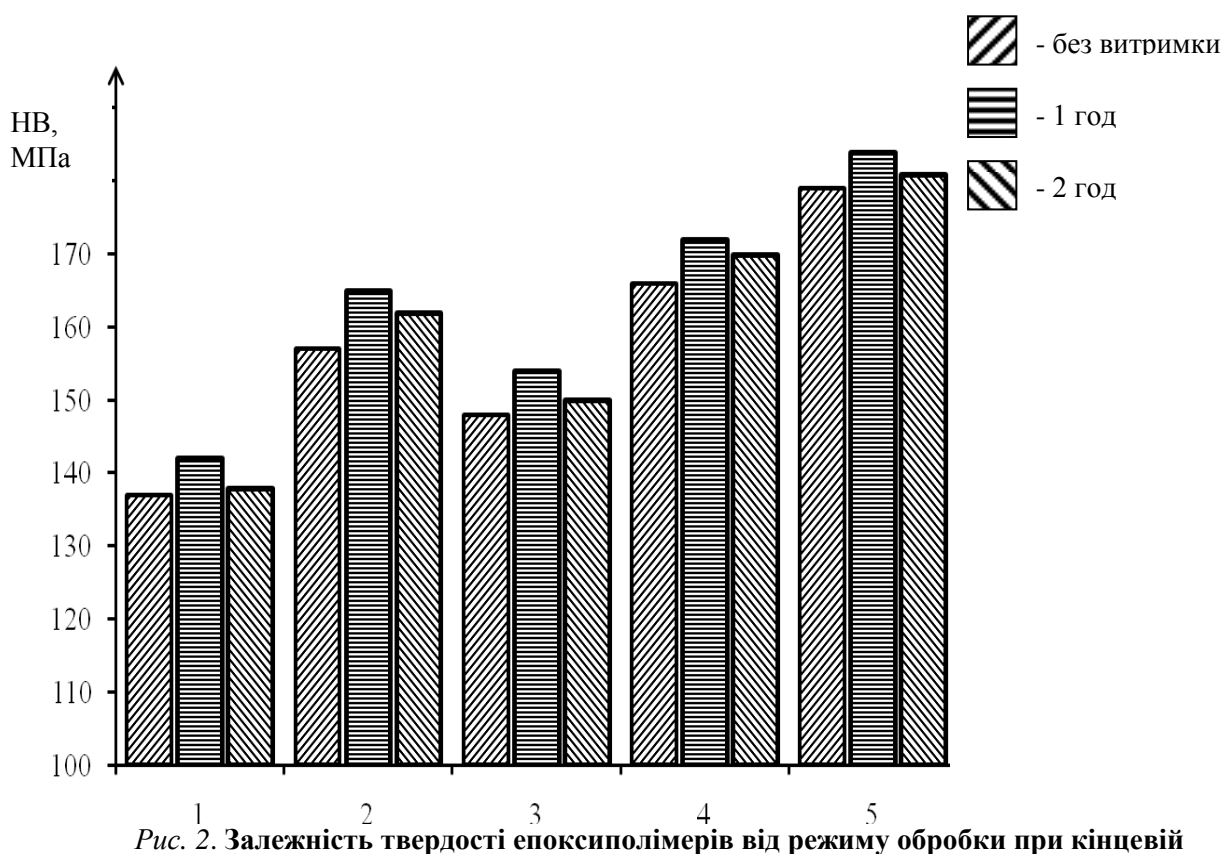


Рис. 2. Залежність твердості епоксиполімерів від режиму обробки при кінцевій енергії, Вт: 1 – 120; 2 – 250; 3 – 400; 4 – 560; 5 – 700

Для зниження залишкових напружень зразки перед обробкою піддавались витримці при кімнатній температурі протягом однієї та двох годин. Можна спостерігати підвищення твердості, в результаті обробки з попередньою витримкою 1 год, однак підвищення тривалості попередньої витримки не призвело до покращення результатів (рис. 2).

Матеріал, який піддавався обробці за наступним режимом: з енергією 120 Вт протягом 120 с, з енергією 250 Вт протягом 100 с та енергією 400 Вт протягом 60 с показав аналогічні результати як і зразок, який оброблявся з кінцевою енергією 560 Вт протягом 40 с. Зовнішній вигляд цих зразків характеризується відсутністю зовнішніх дефектів та зміни кольору. Ступінь структурування матеріалу відповідно складає $G = 88,32\%$ та $G = 90,37\%$. Можна зробити висновок, що збільшення енергії обробки призводить до підвищення ступеня структурування та твердості, яка становить відповідно $HV = 157$ МПа та $HV = 166$ МПа.

Подальша обробка зразка з кінцевою енергією 700 Вт протягом 80 с дозволила отримати прозорий зразок без спотворення форми з підвищенням ступеня структурування до $G=93,93\%$.

Покращення властивостей епоксиполімерного зразка зумовлені багатоступінчастою обробкою з застосуванням високих енергій струмів надвисоких частот.

Тверднення епоксиполімерних зразків з наповнювачами відбувалося за оптимальним режимом з кінцевою енергією 700 Вт, оскільки даний режим забезпечив формування епоксиполімеру з найвищими значеннями ступеня структурування та фізико-механічних характеристик. Даний режим дозволив уникнути значного вспінання наповнених композицій при наявності на поверхні зразка дрібних бульбашок дуже малих розмірів, оскільки у процесі впливу електромагнітного випромінювання знижується в'язкість системи та прискорюється міграція повітряних включень до поверхні матеріалу.

Ступінь структурування епоксикомпозиту наповненого порошком заліза складає $G=80,71\%$, що значно нижче від даної характеристики для ненаповненої композиції, однак значення твердості ($HV=207$ МПа) є найвищим порівняно з іншими епоксикомпозитами. Це вказує на мінімальні внутрішні напруження в системі через здатність полярних груп та сегментів молекул

діелектричного матеріалу та частинок наповнювача, вміщеного в змінне електричне поле, орієнтуватися разом зі зміною його полярності.

При дослідженні епоксиполімерних систем наповнених порошками міді відбувається зниження фізико-механічних характеристик на 26...35 % через відсутність феромагнітних властивостей та здатності наповнювача орієнтуватися в електромагнітному полі. Крім того при обробці струмами високої частоти епоксикомпозитних зразків наповнених міддю, відбулося інтенсивне вспінання вже на початку нагріву, що пояснюється високою теплопровідністю міді і тому процеси нагрівання відбуваються значно швидше.

При використанні у якості наповнювачів оксидів хрому та алюмінію відбувається підвищення ступеня структурування, але фізико-механічні характеристики знижуються. Це пояснюється хімічною природою наповнювачів утворювати міцні хімічні вузли з полімерною матрицею, а не їх здатністю орієнтуватися в електромагнітному полі. Тому в системі зберігаються високі залишкові напруження, які зумовлюють зниження межі міцності та твердості.

Висновки та перспективи розвитку. Встановлено, що у мікрохвильовому полі процес формування сітчастого епоксидного полімеру відбувається значно швидше, ніж у термічному полі. Припускається, що прискорене структурування епоксидного полімеру зумовлене підвищеною реакційною здатністю вторинних аміногруп, тоді як при термічному твердненні вторинні аміногруп є менш реакційно здатними через підвищення в'язкості, що спричинена наростанням в'язкості реакційної системи. Встановлено, що зразки які піддавалися витримці при кімнатній температурі протягом 1год та 2год перед обробкою в полі струмів високої частоти, характеризуються вищим ступенем структурування через формування просторової полімерної сітки при нормальних умовах з мінімальними залишковими напруженнями.

Тому представляє науковий інтерес дослідження властивостей епоксикомпозитів оброблених у полі струмів надвисоких частот при інших концентраціях наповнення. Оптимізовані композиції за рахунок інтенсифікації процесів структурування та високих фізико-механічних характеристик можуть використовуватися для формування захисних покриттів та деталей конструкцій автомобільної або приладобудівної галузі, що дозволяє суттєво скоротити і спростити технологічний процес виготовлення виробів.

1. *Джур Є.О., Кучма Л.Д., Манько Т.А.* // Полімерні композиційні матеріали в ракетно-космічній техніці. – К.: Вища освіта, 2003. – С. 399.
2. *Зеленев Ю.В.* Влияние термомагнитной обработки на теплофизические и механические свойства полимеров / Ю.В. Зеленев, А.Д. Стадник, Г.В. Кирик // Пластические массы. – 2003. – № 3. – С. 19.
3. *Демченко В.Л., Віленський В.О.* Вплив магнітного та електричного полів на структуру і властивості наповнених полімерів // Полімерний журнал. – 2009. – №3. – С. 110.
4. *Кирик Г.В.* Структура та властивості полімерних композиційних матеріалів, сформованих у магнітному полі: дис. канд. фіз.-мат. наук: 01.04.07 / Сумський держ. ун-т. – Суми, 2005.

Стаття надійшла до редакції 26.04.2013.