

А.В. Букетов, д.т.н, проф.
В.В. Левицький, аспір.

Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ ІНГРЕДІЄНТІВ АДГЕЗІЙНОГО ШАРУ ДЛЯ ЕПОКСИКОМПОЗИТНИХ БАГАТОШАРОВИХ ПОКРИТТІВ

У роботі досліджено вплив фізичної природи і вмісту наповнювачів на адгезійні властивості та залишкові напруження у епоксикомпозитах. Встановлено, що спосіб поетапного попереднього модифікування дисперсних часток епоксидним олігомером з наступним ультрафіолетовим опроміненням композицій у цілому забезпечує суттєве підвищення адгезійних характеристик матеріалів. Показано, що додаткове модифікування інгредієнтів композиції забезпечує зростання залишкових напружень у матриці залежно від фізичної природи введеного у неї наповнювача.

Вступ. Відомо, що композитні матеріали (КМ) на полімерній основі широко використовують для формування захисних покриттів різного функціонального призначення з метою підвищення експлуатаційних характеристик технологічного обладнання [1]. При цьому епоксидні композитні покриття характеризуються поліпшеними фізико-механічними, діелектричними і теплофізичними властивостями, і мають підвищені показники корозійної тривкості й стійкості до спрацювання. Однак зазначимо, що на сьогодні є невирішеною проблема створення КМ і захисних покриттів на їх основі, які б відзначались підвищеними показниками комплексу експлуатаційних характеристик. Одним із напрямків вирішення цієї проблеми є створення багатошарових покриттів. У них кожен шар виконує свої певні функціональні навантаження. Наприклад зовнішній шар відзначається зносостійкістю, проміжний – демпфуючими характеристиками, шар біля основи (поверхня деталі, яка повинна бути захищеною) – адгезійними характеристиками. Низькі адгезійні характеристики таких багатошарових покриттів призведуть до їх відшарування під час експлуатації виробу, що знизить надійність роботи усього агрегату або вузла. Щодо цього актуальним є розроблення і оптимізація складу інгредієнтів адгезійного шару покриття, що призначений для підвищення взаємодії на межі поділу фаз “захисне покриття–металева основа”.

Авторами показано, що підвищення адгезійної міцності на межі поділу фаз “захисне покриття–металева основа” досягається шляхом виконання тонкого проміжного шару полімера, що значно посилює взаємодію між полярними групами адгезиву та субстрату [2]. Відомо, що адгезійна взаємодія поліпшується при введенні у зв’язувач наповнювачів, у тому числі й дисперсних [3]. Однак дослідженню впливу дисперсних наповнювачів різної фізичної природи на властивості адгезійного шару на сьогодні приділено не достатньо уваги. Крім того, слід зауважити, що картина експлуатаційних характеристик, з точки зору адгезійної міцності покриттів, буде не зовсім повною без дослідження залишкових напружень у матеріалах. У зв’язку з цим важливим, з наукової і практичної точки зору, є встановлення закономірностей прогнозованого регулювання адгезійних властивостей і залишкових напружень у покриттях за рахунок введення наповнювачів різної фізичної природи. Крім того, встановлено, що модифікування часток наповнювача з подальшим ультрафіолетовим опроміненням (УФО) композицій забезпечує суттєве поліпшення когезійних властивостей КМ [3]. Тому актуальним є дослідження впливу модифікування як часток наповнювача, так і композицій в цілому таким опроміненням на адгезійні властивості й залишкові напруження у епоксикомпозитних покриттях.

Метою роботи є встановлення закономірностей впливу природи дисперсних наповнювачів, їх модифікування епоксидним олігомером та ультрафіолетовим опроміненням композиції для регулювання адгезійних властивостей і залишкових напружень у захисних покриттях.

Матеріали та методика досліджень. Досліджували адгезійний шар на основі полімерної композиції з таким співвідношенням компонентів: епоксидно-діановий олігомер марки ЕД-20 – 100 мас. ч.; пластифікатори: поліетеролігодіетеракрилат (ПДЕА-4) – 20 мас.ч.; поліефірний лак (ПЕ-220) – 10 мас. ч. Як твердник використано поліетиленполіамін (ПЕПА) – 13 мас. ч. Як наповнювачі використовували дисперсні порошки оксиду алюмінію (Al_2O_3), карбиду бору (B_4C), оксиду міді (CuO) з дисперсністю 63 мкм і коричневого шламу (КШ) з дисперсністю 10–20 мкм. Для покриття використовували композицію з модифікованими частками наповнювача, опромінені ультрафіолетом протягом часу $t = 20 \pm 0,2$ хв. [4]. Наважка опромінених композицій становила 200 ± 10 г.

Затверджували КМ за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримка протягом 2 годин при температурі $T = 293 \pm 2$ К; нагрівання зі швидкістю 3 град./хв. до температури $T = 443$ К і витримка протягом 2,0 год.; повільне охолодження до температури $T = 293 \pm 2$ К. З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували протягом 60 год. на повітрі при температурі $T = 293 \pm 2$ К [3, 4].

Адгезійну міцність КМ оцінювали за величиною руйнівного напруження при відриві циліндричних зразків (ГОСТ 14760-69). Залишкові напруження досліджували консольним методом [5]. Структуру композитів досліджували методами електронної мікроскопії, ІЧ-спектроскопії.

Обговорення експериментальних результатів. Попередньо експериментально встановлено, що введення у зв'язувач дисперсних часток оксиду алюмінію, карбїду бору і оксиду міді з дисперсністю 63 мкм при критичному вмісті, який знаходиться у діапазоні 20–60 мас. ч. (тут і далі за текстом масові частини наповнювача подано на 100 мас. ч. пластифікованого епоксидного олігомера ЕД–20) забезпечує підвищення адгезійної міцності КМ з $\sigma_a = 35,8$ МПа (для епоксидної матриці) до $\sigma_a = 62–71$ МПа залежно від природи наповнювача [3]. Крім того, доведено, що введення у зв'язувач дрібнодисперсних часток КШ з дисперсністю 10–20 мкм при оптимальному вмісті 30 мас. ч. забезпечує підвищення адгезійної міцності КМ з $\sigma_a = 35,8$ МПа до $\sigma_a = 59,8$ МПа. Тому при формуванні адгезійного шару для захисних покриттів з підвищеними характеристиками адгезійної і когезійної міцності як основний наповнювач використано частки Al_2O_3 , B_4C і CuO з дисперсністю 63 мкм, а як додатковий наповнювач – частки КШ з дисперсністю 10–20 мкм.

Виходячи з попередніх результатів дослідження впливу природи, дисперсності й вмісту наповнювачів на адгезійні характеристики і залишкові напруження у КМ у роботі вибрано такі варіанти формування адгезійного шару для покриттів:

- епоксидний зв'язувач + оксид алюмінію + коричневий шлам;
- епоксидний зв'язувач + карбїд бору + коричневий шлам;
- епоксидний зв'язувач + оксид міді + коричневий шлам.

Для визначення оптимальних технологічних режимів і вмісту інгредієнтів проведено оптимізацію процесу формування адгезійного шару. Експериментальні дослідження проводили з використанням методу багатофакторного планування експерименту. При виборі керованих факторів при формуванні адгезійного шару враховували вплив як фізичної природи, так і діапазон критичного вмісту основного і додаткового наповнювача у пластифікованому епоксидному зв'язувачі (табл. 1).

Таблиця 1

Фактори та рівні варіювання

№ з/п	Фактори	Позначення	Рівні варіювання		
1	Вид основного наповнювача	X_1	Al_2O_3	B_4C	CuO
2	Вміст основного наповнювача, q , мас. ч.	X_2	20–60		
3	Вміст додаткового наповнювача (КШ), q , мас. ч.	X_3	20–40		

Для вибраного числа факторів та рівнів варіювання побудований план експерименту. Він представлений у вигляді робочої частини матриці (табл. 2). Абсолютні значення адгезійної міцності і залишкових напружень залежно від природи і вмісту основного та додаткового наповнювачів вибрано критерієм оптимізації складу інгредієнтів адгезійного шару згідно з планом експерименту. Результати проведених експериментальних досліджень наведено у табл. 3.

Таблиця 2

План експерименту

№ з/п	X_1	X_2	X_3
1	Al_2O_3	20	40
2	Al_2O_3	40	20
3	Al_2O_3	40	30
4	Al_2O_3	40	40
5	Al_2O_3	60	20
6	B_4C	20	40
7	B_4C	40	20
8	B_4C	40	30
9	B_4C	40	40
10	B_4C	60	20
11	CuO	20	40
12	CuO	40	20
13	CuO	40	30

14	CuO	40	40
15	CuO	60	20

Таблиця 3

Результати експериментальних досліджень

№ з/п	Адгезійна міцність σ_a , МПа		Залишкові напруження, σ_3 , МПа	
	Y_1	Y_2	Y_1	Y_2
1	75,3	74,1	3,0	2,8
2	63,8	63,0	2,8	2,7
3	76,3	75,5	2,7	2,5
4	72,1	70,4	2,8	2,7
5	67,4	65,3	2,8	2,6
6	65,9	64,7	3,4	3,3
7	72,1	71,2	3,5	3,3
8	65,9	64,3	3,3	3,2
9	61,2	60,1	2,6	2,4
10	68,0	66,4	3,2	3,0
11	59,6	58,8	3,7	3,6
12	62,7	60,0	3,6	3,5
13	60,6	58,6	3,3	3,1
14	52,3	50,4	3,5	3,4
15	60,6	58,5	3,1	3,0

Аналіз результатів дослідження показав, що з кожної вибраної групи матеріалів найкращі характеристики адгезійної міцності мають композити, які містять мас. ч.: Al_2O_3 (40) + КШ (30) ($\sigma_a = 75,5\text{--}76,3$ МПа); B_4C (40) + КШ (20) ($\sigma_a = 71,2\text{--}72,1$ МПа) і CuO (40) + КШ (20) ($\sigma_a = 60,0\text{--}62,7$ МПа). Тобто доведено, що введення у матрицю як основного наповнювача часток оксиду алюмінію або карбиду бору, при одночасному введенні коричневого шламу за критичного вмісту наповнювача, призводить до поліпшення адгезійної міцності матеріалів. Водночас введення у комплексі часток оксиду міді й коричневого шламу не забезпечує суттєвого поліпшення адгезійної міцності матеріалів. Зміна σ_a знаходиться у межах похибки експерименту.

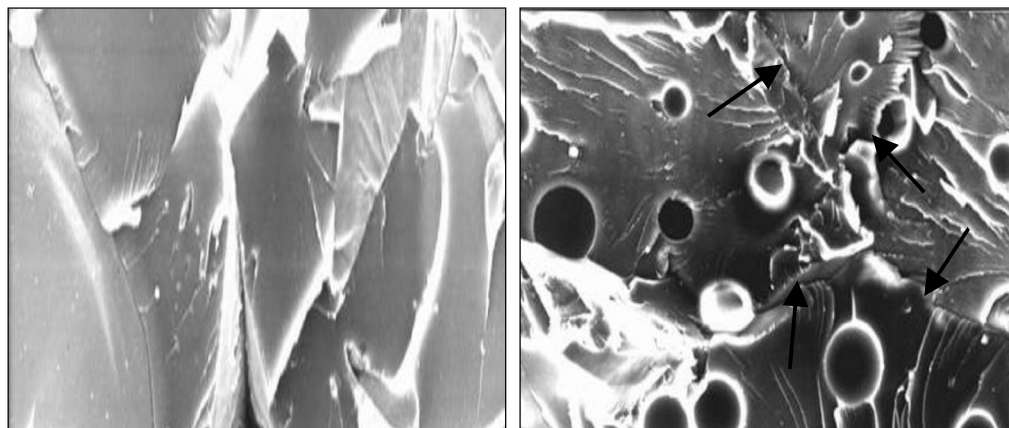
На наступному етапі досліджено залишкові напруження у матеріалах, що містять модифіковані наповнювачі при різній дисперсності й за різного вмісту в зв'язувачі (табл. 3). Порівняльний аналіз результатів дослідження впливу вмісту і природи двокомпонентного полідисперсного наповнювача на адгезійну міцність і залишкові напруження дозволяє стверджувати, що отримані дані корелюють між собою. При збільшенні адгезійної міцності КМ залишкові напруження у матеріалах, в основному, також зростають. Водночас зауважимо, що з усього спектра досліджуваних матеріалів найбільшими значеннями залишкових напружень характеризуються КМ, наповнені частками CuO і КШ. Для таких матеріалів значення залишкових напружень становлять $\sigma_3 = 3,0\text{--}3,7$ МПа залежно від вмісту дисперсних часток. Навпаки, введення у комплексі часток (Al_2O_3 + КШ) або (B_4C + КШ) забезпечує утворення композитів, які мають залишкові напруження, абсолютні значення яких знаходяться у межах $\sigma_3 = 2,4\text{--}3,5$ МПа залежно від вмісту дисперсних часток. Це свідчить про те, що наповнення зв'язувача модифікованими олігомером частками призводить до формування адгезійного шару з поліпшеними не лише адгезійними, але й когезійними властивостями. При цьому, аналізуючи отримані результати, можна констатувати, що оптимальним наповнювачем для адгезійного шару є частки оксиду алюмінію (40 мас. ч) з дисперсністю 63 мкм і коричневого шламу (30 мас. ч) з дисперсністю 10–20 мкм. Введення такого комплексного наповнювача у зв'язувач забезпечує формування адгезійного шару з максимальними значеннями адгезійної міцності ($\sigma_a = 75,5\text{--}76,3$ МПа), серед вибраного спектра досліджуваних матеріалів, і незначними показниками залишкових напружень ($\sigma_3 = 2,5\text{--}2,7$ МПа).

Використовуючи метод електронної мікроскопії, проведено дослідження фрактограм зламу композитів, що містять у комплексі наповнювачі різної фізичної природи, дисперсності й вмісту. Зауважимо, що при формуванні композитів частки попередньо модифікували епоксидним олігомером, формували композицію гідродинамічним суміщенням компонентів, після чого її опромінювали ультрафіолетом за режимами, описаними у методиці досліджень. Показано, що введення часток оксиду міді й КШ призводить до формування композиту, який відзначається гетерогенною структурою безпосередньо самої матриці (рис. 1, а). Зокрема доведено, що руйнування відбувається в об'ємі матриці, при цьому матеріал характеризується ділянками сколювання. Це є свідченням значних напружень у сформованій системі, яка характеризується високими показниками залишкових напружень, що підтверджує наведені вище результати досліджень (табл. 3). Водночас зазначимо, що КМ, наповнені

частками карбиду бору і КШ або оксиду алюмінію і КШ, також характеризуються значними напруженнями, про що свідчать фрактограми зламу композитів з такими наповнювачами (рис. 1, б, в). Однак на світлинах зламу КМ, наповнених частками (Al_2O_3 + КШ) не спостерігали різких областей розмежування в об'ємі матриці, як це показано стрілками на фрактограмах зламу композитів, наповнених частками (B_4C + КШ). Це дозволяє стверджувати не лише про невисокі значення залишкових напружень у КМ з частками оксиду алюмінію і коричневого шламу, але й про підвищені когезійні характеристики таких матеріалів. На наш погляд, інтенсивна міграція дипольних сегментів та ланцюгів макромолекул олігомерного зв'язувача при структуроутворенні КМ, внаслідок модифікування часток епоксидним олігомером і наступним ультрафіолетовим опроміненням композицій, зумовлює покращення взаємодії полімерних ланцюгів у областях навколо наповнювача і поліпшення когезійних властивостей гетерогенних систем.

При поясненні результатів дослідження фізико-механічних властивостей КМ слід враховувати явище вибіркової адсорбції [6]. Молекули епоксидно-діанової смоли, які мають епоксидні та гідроксильні функціональні групи, взаємодіють з активними центрами на поверхні дисперсних наповнювачів. У результаті такої взаємодії утворюються фізичні зв'язки (за рахунок дії кулонівських сил та сил Ван-дер-Ваальса) і хімічні зв'язки (внаслідок хімічної взаємодії). Дані припущення підтверджено результатами дослідження методом ІЧ-спектроскопії. Встановлено, що в ІЧ-спектрах полімеркомпозитів з наповнювачами Al_2O_3 і КШ спостерігається зміщення смуги поглинання гідроксильної групи при частоті 3760 см^{-1} на 20 см^{-1} та зменшення її інтенсивності відносно полімерної матриці, що свідчить про майже повну конверсію реакційноздатних гідроксильних груп внаслідок виникнення водневих зв'язків з поверхнею наповнювачів. Крім того, встановлено, що у присутності наповнювачів відбувається розкриття епоксидного циклу та утворення карбонільної групи, коливання якої виявлено при частоті 1700 см^{-1} . Зміщення частоти коливань даної групи, а також групи CH_2 на $10\text{--}30\text{ см}^{-1}$ в низькочастотну область дозволяє констатувати, що комплексоутворення охоплює подвійний зв'язок та радикал етилену. На відміну від КМ з іншими наповнювачами у матеріалах з оксидом алюмінію і КШ в утворенні зв'язків із поверхнями часток беруть участь групи $-NH-$ і $\equiv C-N=$. Підтвердженням цього є зміщення смуг поглинання при частотах 1515 см^{-1} та 1610 см^{-1} відповідно на $10\text{--}20\text{ см}^{-1}$. Отже введення реакційно активних і модифікованих епоксидною смолою наповнювачів Al_2O_3 і КШ призводить до підвищення адсорбції зв'язувача до наповнювача, внаслідок чого покращується взаємодія на межі поділу фаз. Додатково утворюються зв'язки між макромолекулами зв'язувача за рахунок рекомбінації радикалів, що утворились внаслідок УФО, і активними центрами на поверхні основи. Це дозволяє стверджувати, що введення модифікованих часток у зв'язувач з наступним УФО композицій забезпечує водночас підвищення когезійних і адгезійних характеристик захисних покриттів.

Аналіз отриманих експериментальних даних дозволяє стверджувати про можливість значного поліпшення фізико-механічних властивостей покриттів за рахунок використання адгезійного шару при оптимальному вмісті інгредієнтів у системі й за оптимальної товщини адгезійного шару, яка становить $10\text{--}150\text{ мкм}$ [1]. У зв'язку з цим важливим було проведення дослідження з метою визначення оптимальної товщини шару, що забезпечує максимальні показники адгезійної міцності покриття до металеві основи та невисокі значення залишкових напружень. Встановлено, що суттєве підвищення адгезійної міцності та зменшення залишкових напружень розтягу спостерігається при оптимальній товщині адгезійного шару, яка становить $h = 70\text{--}80\text{ мкм}$ [7, 8]. При зменшенні товщини адгезійного шару композит втрачає свої адгезійні властивості, а залишкові напруження близькі за значеннями до напружень КМ, отриманих без шару. У покриттях, товщина яких більша за 80 мкм , седиментація дисперсного наповнювача призводить до погіршення тиксотропних властивостей композитів, що позначається на їх когезійній міцності.



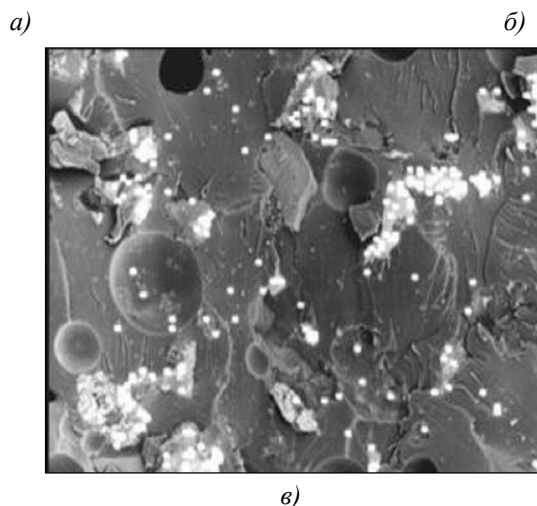


Рис. 1. Фрактограми зламу КМ наповнених ($\times 750$):
 а) $\text{SiO} + \text{КШ}$; б) $\text{V}_4\text{C} + \text{КШ}$; в) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{КШ}$

Висновки. У роботі виявлено можливості регулювання адгезійних властивостей і залишкових напружень у захисних покриттях шляхом формування адгезійного шару на основі опроміненої ультрафіолетом композиції, що містить пластифікований епоксидний зв'язувач і модифіковані дисперсні наповнювачі. На основі результатів дослідження матеріалів методом електронної мікроскопії, ІЧ-спектроскопії та математичного планування експерименту доведено підвищення показників адгезійної міцності й зниження залишкових напружень у покриттях. Цього досягали модифікуванням епоксидним олігомером дисперсних часток з подальшим ультрафіолетовим опроміненням композицій. Найкращими показниками ($\sigma_a = 75,5\text{--}76,3$ МПа, $\sigma_3 = 2,5\text{--}2,7$ МПа) характеризуються покриття, наповнені частками оксиду алюмінію (40 мас. ч.) з дисперсністю 63 мкм і коричневого шламу (30 мас. ч.) з дисперсністю 10–20 мкм.

У подальшому авторами заплановано дослідити кореляційні залежності зміни адгезійних характеристик і залишкових напружень у покриттях.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Князев В.К. Эпоксидные конструкционные материалы в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1977. – 179 с.
2. Арсланов В.В., Функе В.А. Повышение водостойкости органических покрытий с помощью тонкого адгезионного слоя // Защита металлов. – 1989. – Т. 25. – № 3. – С. 427–432.
3. Стухляк П.Д., Букетов А.В., Добротвор І.Г. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями. – Тернопіль: Збруч, 2008. – 208 с.
4. Стухляк П.Д., Букетов А.В., Левицький В.В. Епоксидні композити. Дослідження механізму впливу технології формування на властивості // Хімічна промисловість України. – 2004. – № 5. – С. 17–23.
5. Корякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. – М.: Химия, 1988. – 272 с.
6. Тростянская Е.Б., Бабаевский П.Г., Кулик С.Г., Чалых А.Е., Павленко А.А. Влияние поверхности наполнителя на реализацию Эффекта Эластификации полимерной матрицы в повышении вязкости разрушения композиционных материалов // Композиц. полимер. материалы. – 1984. – Вып. 21. – С. 21–27.
7. Патент № 68271. Україна, МПК С08L63/00. Епоксикомпозитне покриття / А.В. Букетов, П.Д. Стухляк, В.І. Бадищук, В.В. Левицький (Україна). – Заявл. 04.11.2003; Опубл. 15.07.2004, Бюл. № 7. – 6 с.
8. Патент № 22475. Україна, МПК С09D 163/00. Епоксикомпозитне покриття з модифікованим наповнювачем / А.В. Букетов, П.Д. Стухляк, В.В. Левицький, І.Г. Добротвор (Україна). – Заявл. 20.11.2006; Опубл. 25.04.2007, Бюл. № 5. – 6 с.

БУКЕТОВ Андрій Вікторович – доктор технічних наук, професор кафедри комп'ютерно-інтегрованих технологій Тернопільського державного технічного університету імені Івана Пулюя,
 Наукові інтереси:

– експериментальні дослідження у напрямку створення нових технологій формування полімеркомпозитних матеріалів.

ЛЕВИЦЬКИЙ Віталій Васильович – аспірант, асистент кафедри комп’ютерно-інтегрованих технологій Тернопільського державного технічного університету імені Івана Пулюя.

Наукові інтереси:

– експериментальні дослідження у напрямку створення нових технологій формування полімеркомпозитних матеріалів.

Тел.: 8-0352-25-88-51.

Подано 25.10.2008

Букетов А.В., Левицкий В.В. Оптимизация состава ингредиентов адгезийного слоя для эпоксикомпозитных многослойных покрытий.

Букетов А.В., Левицкий В.В. Оптимізація складу інгредієнтів адгезійного шару для епоксикомпозитних багат шарових покриттів.

Buketov A.V., Levitskiy V.V. Optimization of ingredients in adhesion layer for multilayer epoxycomposite coverages.

УДК 667.64:678.026

Оптимизация состава ингредиентов адгезийного слоя для эпоксикомпозитных многослойных покрытий / А.В. Букетов, В.В. Левицкий //.

В работе исследовано влияние физической природы и концентрации наполнителей на адгезионные свойства и остаточные напряжения в эпоксикомпозитах. Установлено, что способ поэтапной модификации дисперсных частиц эпоксидным олигомером со следующим ультрафиолетовым облучением композиций в целом обеспечивает существенное повышение адгезионных характеристик материалов. Показано, что дополнительная модификация ингредиентов композиции обеспечивает рост остаточных напряжений в матрице в зависимости от физической природы введенного в нее наполнителя.

УДК 667.64:678.026

Optimization of ingredients in adhesion layer for multilayer epoxycomposite coverages / A.V. Buketov, V.V. Levitskiy //.

In work research influence physical nature and maintenance fillers on adhesion properties and remaining tensions in epoxy composites. It is set that method of stage-by-stage previous modification dispersion particles epoxy oligomer with the next ultraviolet irradiation of compositions provides the increase adhesion properties of materials. It is shown that additional modification of ingredients in composition provides growth of remaining tensions in a matrix depending on physical nature of entered filler in matrix.