

УДК 678.5

*В.Л. Авраменко, Г.М. Черкашина, Л.П. Підгорна***ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ АКРИЛОВИХ, ЕПОКСИДНИХ ТА ЕПОКСИАКРИЛОВИХ КОМПОЗИЦІЙ, СТРУКТУРОВАНИХ МЕТОДАМИ КОНВЕКЦІЙНОГО НАГРІВУ ТА НАГРІВУ У ПОЛІ СТРУМУ ВИСОКОЇ ЧАСТОТИ****Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна**

В даній роботі розроблені та досліджені процеси прискореного структурування полімерних композиційних матеріалів у полі струму високої частоти, які використовуються в радіоелектронній та приладобудівній галузі промисловості, тощо. Досліджено комплекс властивостей і закономірності структурування епоксидних, акрилових та епоксиакрилових полімерних композиційних матеріалів в полі струму високої частоти. У порівнянні з традиційним методом структурування і полімеризації (конвекційний нагрів) структурування в полі струму високої частоти рівною мірою впливає на властивості досліджених полімерних композиційних матеріалів незалежно від хімічної природи олігомери. Встановлено, що для всіх досліджених композиційних матеріалів вплив поля струму високої частоти сприяє підвищенню ступеня конверсії зв'язних і зниженню вмісту залишкового мономеру (метилметакрилату) в термопластичних акрилових полімерних композиційних матеріалах, а також забезпечує більш повну завершеність хімічних і фізико-хімічних процесів і формування раціональної структури полімерних композиційних матеріалів. Здійснені дослідження дозволили рекомендувати різні режими структурування досліджених полімерних композиційних матеріалів з урахуванням умов експлуатації, скорочуючи при цьому час структурування і забезпечуючи досягнутий рівень міцнісних, технологічних і експлуатаційних властивостей в умовах експлуатації.

Ключові слова: полімерний композит, олігомер, струм високої частоти, структурування, експлуатаційні властивості.

DOI: 10.32434/0321-4095-2021-136-3-32-41

Вступ

Технологія пластичних мас вже давно розвивається шляхом створення полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) за допомогою використання їх сумішей, комбінації з наповнювачами і різними способами їх структурування та полімеризації.

Однією з важливих галузей широкого використання ПКМ є виробництво радіоелектронної апаратури, яка відрізняється складними вимогами до ПКМ – їх складу, міцнісних, технологічних та експлуатаційних властивостей, швидких способів структурування або полімеризації для забезпечення роботи цих матеріалів в умовах масового виробництва.

Перспективними в цьому напрямі є полімерні композиційні матеріали на основі різних олігомерів – епоксидних, акрилових, епоксид-

но-акрилових. Суміші цих олігомерів відрізняються простими способами їх суміщення і піддаються різним способам їх структурування – хімічним, фотохімічним, термічним, тощо.

В цьому напрямі здійснено багато досліджень [1] і одержані високоефективні ПКМ для різних галузей експлуатації. Однак, до сьогоднішнього часу недостатньо вивчений один з найпривабливіших методів структурування ПКМ на основі сумішей різних олігомерів за допомогою струмів високої частоти (СВЧ), яке дозволяє значно прискорити процес структурування за рахунок прогріву виробу у всій масі, і як наслідок, скоротити час структурування, а також покращити весь комплекс властивостей готових виробів [2,3].

Дана робота присвячена розробці та дослідженню процесів прискореного структурування

ПКМ у полі СВЧ, які використовуються в радіоелектронній та приладобудівній галузях промисловості, сучасних обчислювальних машинах, тощо для герметизації виробів або вузлів цих виробів, їх вологозахисту, склеювання, герметизації.

Методика експерименту

Об'єктами досліджень слугували епоксидний олігомер – олігомер ЕД-20, олігоефіракрилат МГФ-9, пластифікатор – дибутиловий естер фталевої кислоти (ДБФ). Масова доля епоксидних груп у ЕД-20 складала $\pm 19,8\%$, гідроксильних $1,9\%$, динамічна в'язкість при 25°C – $18,6$ Па·с. Властивості ДБФ і олігоефіракрилату МГФ-9 наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Властивості ДБФ і олігоефіракрилату МГФ-9

Найменування показника	ДБФ	МГФ-9
Густина при 25°C , кг/м ³	1042–1049	1200–1250
В'язкість при 25°C , Па·с	0,19–0,23	0,10–0,25
Число омилення, мг КОН/г, не менше	399,0	384,0
Кислотне число, мг КОН/г, не менше	0,1	1,0

Як твердник використовували поліетиленполіамін (ПЕПА), диціанетил-диетилтетраамін (УП-0633).

Як акрилове зв'язне використовували промислову двокомпонентну пластмасу АСТ-Т (ТУ 64-2-226-83), до складу якої входить суспензійний поліметилметакрилат з пероксидом бензоїлу і оксидом цинку (полімерна складова) і мономер, що складається з метилметакрилату і диметиланіліну (ДМА).

Пероксид бензоїлу в полімерній складовій і диметиланілін в мономері при змішуванні двох компонентів утворюють окиснювально-відновлювальну систему ініціювання, яка забезпечує низьку енергію активації ініціювання і полімеризація цієї пластмаси стає можливою при кімнатній температурі.

Безпосередньо перед застосуванням полімерну і мономерну частину пластмаси змішують у співвідношенні 1:0,8 (за масою або за об'ємом). Процес набрякання відбувається при кімнатній температурі $20\pm 5^\circ\text{C}$ протягом 10–15 хв при періодичному перемішуванні. Час тверднення пластмаси АСТ-Т складає за цих умов 60–90 хв.

Крім зазначених вище вихідних речовин, досліджували також ПКМ КЕ-6, склад якого наведено нижче в табл. 2.

Як дисперсні наповнювачі компаундів досліджували дисульфід молібдену MoS_2 , оксид алю-

Таблиця 2

Склад ПКМ КЕ-6

Найменування компонентів	Вміст компонентів, мас.%
Поліметилметакрилат суспензійний	48,3–48,6
Пероксид бензоїлу	0,7–0,8
Оксид цинку	0,7–0,8
Диметиланілін	1,1–1,3
Епоксидний олігомер ЕД-20	5,0–1,0
Ацетон	0,5–1,0
Метилметакрилат	35,0–43,7

мінію Al_2O_3 і тальк ($3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$) [4,5]. Вибір наповнювачів обумовлений вимогами виробництва.

Методика виготовлення зразків

Стандартні зразки з досліджуваних ПКМ виготовляли методом вільної заливки у відкриті металеві форми. При необхідності одержану масу вакуумували протягом 10–15 хв для видалення пухирців повітря.

Як антиангезійний склад для металевих форм використовували 10% розчин каучуку СКТ в толуолі. Після заливання композицій у форми виконували затвердження композицій двома досліджуваними способами:

1. Конвекційним нагрівом у термічній шафі. Для цього зразки з ПКМ на основі епоксидіанового олігомери ЕД-20 і ПКМ на основі епоксиакрилового компаунду затверджували при $100\pm 5^\circ\text{C}$ протягом двох годин; зразки на основі акрилового полімеру полімеризували при $20\pm 2^\circ\text{C}$ протягом 60–90 хв.

2. Структурування (полімеризація) зразків у полі СВЧ. Для цього зразки на основі епоксидного олігомеру ЕД-20, акрилового полімеру і епоксиакрилового компаунду затверджували за оптимальними режимами, розрахованими за стандартною програмою на ЕВМ. Структурування досліджуваних компаундів здійснювали на установці СВЧ марки ВЧД 2-2,5/81.

Методи випробувань і досліджень

Фізико-механічні властивості зразків з досліджуваних ПКМ: густину (ρ), руйнівну напругу при статичному вигині ($\sigma_{\text{виг}}$), стиску ($\sigma_{\text{ст}}$), ударну в'язкість (a), адгезійну міцність при рівномірному відриві (A_0), субстратом слугували зразки з алюмінію, температуру розм'ягчення за Віка (T_v), мікротвердість (H_v), водопоглинення (W_0), визначали за відповідними стандартами.

Визначення крайового кута змочування поверхні здійснювали методом лежачої краплі [6].

Крайовий кут змочування розраховували за рівнянням по Гаркінсу:

$$\theta = \arccos \left(\frac{R^2 - H^2}{R^2 + H^2} \right),$$

де θ – крайовий кут змочування ($^\circ$), R – радіус краплі (мм), H – діаметр краплі (мм).

Розмір краплі визначали за допомогою мікроскопу з гоніометричною приставкою [6]. Визначення енергетичних параметрів змочування (роботу адгезії, енергію змочування, коефіцієнт розтікання по Гаркінсу, енергію когезії) здійснювали за методиками, описаними в [7].

Спектральний аналіз ПКМ виконували на спектрофотометрі «Spesord» в середній ІЧ-ділянці ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) з використанням методик, описаних в [8].

УФ-спектри одержували на спектрофотометрі EPS-35 фірми «Хімагі» в інтервалі довжини хвиль $210\text{--}2500$ нм зі зміною масштабу за довжиною хвиль $700\text{--}750$ нм.

Визначення вмісту епоксидних груп в структурованому компаунді проводили хімічним методом за допомогою 0,2 н. діоксанового розчину HCl з наступним титруванням надлишку реагенту 0,1 н. розчином NaOH у присутності фенолфталеїну [9].

Визначення ступеня конверсії виконували в апараті Сокслетта екстракцією незшитої част-

ки полімеру киплячим розчинником. Як розчинник використовували ацетон.

Визначення вмісту метилметакрилату, що не вступив в реакцію полімеризації, визначали бромід-броматним методом [9].

Результати та їх обговорення

На комплекс міцнісних, технологічних і експлуатаційних властивостей ПКМ впливає не тільки їх склад, а і технологічний процес їх одержання, складовою частиною якого є режими полімеризації і структурування.

Основними параметрами структурування ПКМ є температура і час. В залежності від способів і режимів впливу на ПКМ в них будуть змінюватись властивості, виникати залишкові напруги, величина яких і схильність до релаксації залежить від ступеня завершеності процесу структурування [10–12].

Нами досліджувались вплив режимів структурування і полімеризації епоксидних, епоксидно-акрилових та акрилових полімерів в полі СВЧ на їх основі фізико-механічні і експлуатаційні властивості. Параметри процесу структурування виробів в полі СВЧ для епоксидних і акрилових компаундів наведені в табл. 3.

В табл. 4 надані значення адгезійної міцності при рівномірному відриві (A_0) епоксидних, акрилових ПКМ, які структуровані в полі СВЧ, а також наведений порівняльний аналіз міцнісних властивостей цих компаундів, які структуровані конвекційним методом. З табл. 4

Таблиця 3

Режими структурування епоксидних ПКМ в полі СВЧ

Параметри структурування	Режими структурування		
	1	2	3
Частота струму, f, МГц	80	80	80
Напруженість електричного поля, $E \cdot 10^5$, В/м	1,0	2,0	2,5
Час нагріву, τ , с	120	180	90
Температура нагріву, T, $^\circ\text{C}$	80	100	140
Частота струму, f, МГц	80	80	80
Напруженість електричного поля, $E \cdot 10^5$, В/м	0,5	1,5	2,0
Час нагріву, τ , с	90	120	80
Температура нагріву, T, $^\circ\text{C}$	60	80	90

Таблиця 4

Залежність адгезійної міцності при рівномірному відриві (A_0) від режимів структурування епоксидних, епоксидно-акрилових і полімеризації акрилових ПКМ в полі СВЧ

Склад ПКМ, %	A_0 , МПа		
	Режим 1	Режим 2	Режим 3
ЕД-20+ПЕПА+ДБФ+ Al_2O_3 (100:10:10:30)	11,5	14,5	9,0
ЕД-20+УП-0633+ MoS_2 (100:32:20)	12,8	16,7	10,2
ЕД-20+ПЕПА+МГФ-9+Тальк (100:10:20:25)	12,6	17,0	10,3
АСТ-Т+ Al_2O_3 (100:30)	12,6	15,2	13,4
КЕ-6+ Al_2O_3 (100:30)	14,3	18,5	16,9

видно, що зі збільшенням напруженості електричного поля і зменшення часу структурування спостерігається покращення адгезійної міцності у всіх ПКМ, структурованих за різними режимами.

При більш низькій напруженості електричного поля час структурування збільшується, і навпаки, збільшення напруженості електричного поля сприяє зниженню часу дії СВЧ на компаунди. Досліджений зв'язок між різними способами і режимами дії СВЧ і міцнісними властивостями епоксидних, епоксиакрилових і акрилових ПКМ.

В табл. 5 наведені ряд властивостей досліджених компаундів при вказаних режимах структурування конвекційним нагрівом при 100°C протягом двох годин, а також в полі СВЧ.

Аналіз наведених даних свідчить про суттєвий вплив параметрів процесу на властивості ПКМ. Видно, що структурування композицій в полі СВЧ для всіх досліджених ПКМ сприяє покращенню фізико-механічних властивостей у порівнянні зі структуруванням конвекційним нагрівом. Це свідчить про більш повний і рівномірний перебіг структурування епоксидного олігомеру в об'ємі компаунда, і як наслідок, формування більш досконалої структури ПКМ з мінімальною кількістю структурних дефектів.

В табл. 6 наведені основні характеристики акрилових та епоксиакрилових ПКМ, структурованих в полі СВЧ і при кімнатній температурі.

На підставі здійсненого комплексу досліджень різних процесів структурування ПКМ

встановлена ефективність структурування в полі СВЧ і визначений інтервал технологічних режимів з метою одержання ПКМ з високим рівнем міцнісних і експлуатаційних властивостей (табл. 5, 6). Крім того, отримані дані підкреслюють переваги структурування ПКМ в полі СВЧ у порівнянні з традиційним методом конвекційного нагріву, а також при кімнатній температурі, що дозволяє вибирати оптимальні параметри формування ПКМ в полі СВЧ для різних галузей застосування.

Відомо [13], що гарне змочування поверхні субстрата рідкою полімерною композицією являється необхідною умовою одержання ПКМ з високим рівнем фізико-механічних властивостей.

Нами здійснені дослідження впливу структурування ПКМ в полі СВЧ на енергетичні параметри поверхневих шарів, що формуються досліджуваними ПКМ. Проводили визначення величини вільної поверхневої енергії (ВПЕ) методом Зісмана [6]. Він виявив лінійну залежність між косинусом рівноважного крайового кута змочування ($\cos \theta$) і ВПЕ (γ) для ряду органічних рідин і води. Залежність $\cos \theta$ від $\gamma_{кр}$ дозволяє визначити критичний поверхневий натяг (КПН) твердих тіл. Ця величина, як виявив Вольфрам, наближена до ВПЕ.

Як змочувальні рідини вивчали бідиствильовану воду ($\gamma=72,8 \cdot 10^{-3}$ Н/м), гліцерин ($\gamma=63,4 \cdot 10^{-3}$ Н/м), формамід ($\gamma=56,7 \cdot 10^{-3}$ Н/м), етиленгліколь ($\gamma=47,7 \cdot 10^{-3}$ Н/м) та трикрезилфосфат ($\gamma=40,6 \cdot 10^{-3}$ Н/м).

Залежність $\cos \theta$ від $\gamma_{кр}$ визначали відповід-

Таблиця 5

Фізико-механічні властивості ПКМ, структурованих різними методами *

Склад композиції	Показники властивостей			
	α , кДж/м ²	$\sigma_{виг}$, МПа	$\sigma_{ст}$, МПа	Нв, МПа
ЕД-20+ПЕПА+ДФФ+Al ₂ O ₃ (100:10:10:30)	6/11	66,9/94,8	89,0/86,2	153/170
ЕД-20+УП-0633+MoS ₂ (100:32:20)	12/17	78,0/117,1	79,3/83,4	143/165
ЕД-20+ПЕПА+МГФ9+Тальк (100:10:20:25)	13,6/17,2	65,6/78,3	96,1/107,4	147/176

Примітка: * – чисельник – структурування конвекційним нагрівом, знаменник – в полі СВЧ (частота струму $f=80$ мГц; напруженість електричного поля $E \cdot 10^5=2,0$ В/м; час нагрівання $\tau=90$ с; температура нагріву компаунда $T=140^\circ\text{C}$).

Таблиця 6

Фізико-механічні властивості ПКМ, структурованих в полі СВЧ і при кімнатній температурі *

Склад ПКМ, %	Властивості ПКМ						
	α , кДж/м ²	$\sigma_{виг}$, МПа	$\sigma_{ст}$, МПа	Нв, МПа	T, °C	W _в , %	A ₀ , МПа
АСТ-Т+Al ₂ O ₃ (100:30)	5,6/7,8	50,0/56,2	80,0/93,0	125/138	80/108	0,16/0,11	16,5/17,4
КЕ-6+Al ₂ O ₃ (100:30)	7,6/9,6	56,2/60,1	109,0/121,5	142/151	102/108	0,06/0,02	23,5/25,2

Примітка: * – чисельник – структурування конвекційним нагрівом; знаменник – в полі СВЧ (частота струму $f=80$ мГц; напруженість електричного поля $E \cdot 10^5=1,5$ В/м; час нагрівання $\tau=80$ с; температура нагріву компаунда $T=90^\circ\text{C}$).

ною екстраполяцією експериментальної кривої до перетину із горизонталлю $\cos \theta = 1$, яка визначає початок КПН.

Досліджений ряд змочувальних рідин дозволяє оцінити КПН сформованої твердої поверхні з достатньо високою точністю. З табл. 7 видно, що метод структурування значно впливає на величину КПН.

З отриманих даних видно, що структурування в полі СВЧ сприяє формуванню ПКМ з більш високою поверхневою енергією, і як на-

слідок, підвищує адгезію на межі поділу адгезив-субстрат.

Окрім визначення КПН, який дозволяє приблизно оцінити величину ВПЕ твердого тіла, проведена оцінка термодинамічних параметрів змочування – роботи адгезії, енергії змочування, коефіцієнта розтікання по Гаркінсу і поверхневого натягу за методом Ельтона [7].

В табл. 8, 9 наведені параметри змочування полімерних компаундів, структурованими

Таблиця 7

Вплив методу структурування на величину КПН *

Склад композиції	КПН (γ_{sp}) при структуруванні	
	Конвекційним нагрівом	В полі СВЧ
ЕД-20+ПЕПА+ДБФ+Al ₂ O ₃	32	38
ЕД-20+ПЕПА+МГФ9+Тальк	28	34
ЕД-20+УП-0633+MoS ₂	29	33
АСТ-Т+Al ₂ O ₃	21	24
КЕ-6+Al ₂ O ₃	29	33

Примітка: * – вміст компонентів наведений в табл. 6, 7, 8.

Таблиця 8

Параметри змочування епоксидних ПКМ, структурованих нагрівом у полі СВЧ та конвекційним методом *

Нагрів у полі СВЧ			
Параметри змочування	Склад ПКМ		
	ЕД-20+ПЕПА+ДБФ+Al ₂ O ₃	ЕД-20+ПЕПА+МГФ9+Тальк	ЕД-20+УП-0633+MoS ₂
Крайовий кут змочування, θ	60,0/27,1	55,5/30,6	51,7/36,4
$\cos \theta$	0,498/0,891	0,566/0,863	0,620/0,807
Робота адгезії ($\times 10^3$), Н/м	108,4/76,7	113,4/75,7	117,3/73,4
Енергія змочування ($\times 10^3$), Н/м	36,4/36,2	41,0/35,1	44,9/32,8
Коефіцієнт розтікання по Гаркінсу ($\times 10^3$), Н/м	-36,4/-4,5	-31,4/-5,5	-27,5/-7,5
Поверхневий натяг за методом Ельтона ($\times 10^3$), Н/м	54,2/38,4	56,7/37,9	58,6/35,7
Нагрів конвекційним методом			
Параметри змочування	Склад ПКМ		
	ЕД-20+ПЕПА+ ДБФ+Al ₂ O ₃	ЕД-20+ПЕПА+МГФ9+Тальк	ЕД-20+УП-0633+MoS ₂
Крайовий кут змочування, θ	51,3/20,0	51,5/27,7	58,8/34,2
$\cos \theta$	0,025/0,439	0,622/0,890	0,516/0,831
Робота адгезії ($\times 10^3$), Н/м	117,6/78,7	117,4/76,7	109,8/74,3
Енергія змочування ($\times 10^3$), Н/м	45,0/38,1	45,0/36,1	47,4/33,7
Коефіцієнт розтікання по Гаркінсу ($\times 10^3$), Н/м	-26,1/-2,5	-27,4/-4,5	-35,0/-6,9
Поверхневий натяг за методом Ельтона ($\times 10^3$), Н/м	58,8/39,4	58,7/38,4	54,9/37,2

Примітка: * – чисельник – дистильована вода, знаменник – трикрезилфосфат.

Таблиця 9

Параметри змочування акрилових і епоксикарилових ПКМ, структурованих у полі СВЧ та конвекційним методом *

Структуровані у полі СВЧ		
Параметри змочування	Склад ПКМ	
	АСТ-Т+Al ₂ O ₃	КЕ-6+Al ₂ O ₃
Крайовий кут змочування, ⁰	66,3/24,9	65,4/35,7
cos θ	0,402/0,913	0,416/0,818
Робота адгезії (×10 ³), Н/м	101,5/77,7	102,5/73,8
Енергія змочування (×10 ³), Н/м	29,1/37,1	30,1/33,2
Коефіцієнт розтікання по Гаркінсу (×10 ³), Н/м	-43,3/-3,5	-42,3/-7,4
Поверхневий натяг за методом Ельтона (×10 ³), Н/м	50,7/38,8	51,2/36,9
Структуровані конвекційним методом		
Параметри змочування	Склад ПКМ	
	АСТ-Т+Al ₂ O ₃	КЕ-6+Al ₂ O ₃
Крайовий кут змочування, ⁰	62,1/23,6	61,0/30,6
cos θ	0,468/0,919	0,483/0,865
Робота адгезії (×10 ³), Н/м	106,3/77,9	107,5/75,7
Енергія змочування (×10 ³), Н/м	33,9/37,3	35,0/35,1
Коефіцієнт розтікання по Гаркінсу (×10 ³), Н/м	-38,5/-3,3	-38,3/-5,5
Поверхневий натяг за методом Ельтона (×10 ³), Н/м	53,1/38,9	53,7/37,9

Примітка: * – чисельник – дистильована вода, знаменник – трикрезілфосфат.

обома методами. Як рідини використовували воду і трикрезілфосфат, поверхневий натяг, яких складає $72,8 \cdot 10^{-3}$ Н/м та $40,6 \cdot 10^{-3}$ Н/м, відповідно. Дані рідини вибирають, виходячі з двох позицій: щоб параметри досліджуваних ПКМ вкладались у цей інтервал; крім того ці рідини повинні бути інертними до досліджуваних ПКМ.

Аналіз даних, наведених в табл. 8 і 9, свідчить про те, що на величину θ , а також на енергетичні параметри змочування суттєвий вплив має метод структурування досліджених компаундів.

Робота адгезії, що характеризує здатність формувати термодинамічно стійкі адгезійні контакти між полімерним адгезивом і субстратом при структуруванні ПКМ, в полі СВЧ мають більш високі значення ніж при використанні конвекційного методу. Наприклад, при дії СВЧ на епоксидний компаунд, що містить наповнювач – оксид алюмінію, робота адгезії складає $117,6 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а при конвекційному методі структурування – $108,4 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Така ж залежність зберігається і при використанні іншого наповнювача – талька; при цьому в ПКМ модифікуючим агентом є реакційноздатний олігомер МГФ-9. Коефіцієнт розтікання по Гаркінсу, що характеризує здатність рідини до розтікання, у всіх випадках становить менше 0, тобто спостерігається самодовільне розтікання рідкого зв'язного по зразку, що узгоджується з

висновками інших дослідників [13]. Порівняльний аналіз КРН змочування свідчить про те, що структурування в полі СВЧ приводить до формування більш високоенергетичних поверхонь, що забезпечує більш високу адгезію до досліджуваних субстратів (алюміній).

Досліджений також вплив режимів структурування і ступеня наповнення ПКМ в полі СВЧ і конвекційним способом.

У всіх досліджених компаундах ступінь наповнення складала 5–60 мас.%. Введення наповнювачів більш ніж 60% недоцільно оскільки спостерігається різке підвищення в'язкості ПКМ, що ускладнює його застосування в масовому виробництві.

Нами отримані дані, що відображають залежність A_0 з'єднання ПКМ–алюміній. Для всіх досліджених ПКМ, незалежно від способу структурування, ця залежність має монотонний характер, і особливі ділянки та екстремальні точки не спостерігаються.

Вплив СВЧ на досліджені компаунди сприяє суттєвому підвищенню адгезійних властивостей, навіть в ряді випадків – у бік більших ступенів наповнення. Підвищення A_0 в досліджених композиціях складає 45–55%, що узгоджується з роботами інших авторів [13].

Дослідження процесів структурування епоксидних, епоксикарилових ПКМ і полімеризації акрилових ПКМ проводили методами ІЧ та

Таблиця 10

Склад досліджених композицій

Складові ПКМ	Вміст компонентів, мас.%			
	Композиція 1	Композиція 2	Композиція 3	Композиція 4
ЕД-20	90	80	70	70
ПЕПА	10	10	10	–
УП-0633	–	–	–	30
ДБФ	–	10	–	–
МГФ-9	–	–	20	–

УФ-спектроскопії.

В табл. 10 наведений склад досліджених композицій на основі епоксидних олігомерів на величину ступеня конверсії при затвердженні ПЕПА та УП-0633 конвекційним нагрівом і нагрівом в полі СВЧ.

Процес структурування епоксидного олігомеру проводили, визначаючи зміну інтенсивності смуги поглинання $910\text{--}920\text{ см}^{-1}$, яка характеризує валентні коливання епоксидної групи [14].

Режими структурування: конвекційним нагрівом: температура 100°C – 120 хв , в полі СВЧ – 3 хв при напруженості електричного поля $2,0 \cdot 10^5\text{ В/м}$, що забезпечує розігрів ПКМ до 100°C .

Аналіз отриманих спектрів показав, що направленість хімічних процесів, які відбуваються в ПКМ при обох способах структурування, ідентична. Однак ступінь конверсії функціональних груп, що беруть участь у процесах структурування суттєво залежить від його способу.

Встановлено, що в процесі структурування інтенсивність поглинання смуги $910\text{--}920\text{ см}^{-1}$ зменшується, а також виникає смуга при 1286 см^{-1} , інтенсивність якої в процесі структурування збільшується.

Інтенсивність смуги поглинання при 1180 см^{-1} залишається незмінною, тому вона була обрана як внутрішній стандарт.

В табл. 11 наведені експериментальні дані, що характеризують інтенсивність полос поглинання при $910\text{--}920\text{ см}^{-1}$ і 1180 см^{-1} , приведених до внутрішнього стандарту в залежності від методу структурування.

Таблиця 11

Спектральні характеристики епоксидних компаундів*

Композиція	$D_{910-920}/D_{1180}$	D_{1286}/D_{1180}
1	1,934/1,275	0,52/0,40
2	1,845/1,655	0,48/0,035
3	2,667/1,955	0,067/0,052
4	1,844/1,650	0,045/0,032

Примітка: * – чисельник – структурування в полі СВЧ, знаменник – структурування конвекційним методом.

Аналіз даних таблиці показує, що ступінь конверсії функціональних груп, яка пропорційна наведеним спектральним характеристикам, вища ніж епоксидних компаундів, структурованих конвекційним нагрівом.

При дії СВЧ за менший інтервал часу більшою мірою витрачаються епоксидні групи (смуга поглинання при $910\text{--}920\text{ см}^{-1}$). В результаті розкриття епоксидного кільця концентрація гідроксильних груп у ПКМ (смуга поглинання при 1286 см^{-1}) також суттєво вища у порівнянні зі структуруванням конвекційним нагрівом. Аналогічна картина спостерігається і при полімеризації полімер–мономерної акрилової композиції.

Аналіз отриманих спектральних даних свідчить про те, що структурування в полі СВЧ призводить до збільшення ступеня конверсії акрилату на $6\text{--}8\%$ у порівнянні з традиційним методом полімеризації [15].

Дослідження процесів структурування епоксидних і акрилових ПКМ проводили методами золь-, гель-фракції і хімічним аналізом. Для зіставлення отриманих даних спектральними методами були досліджені епоксидні компаунди, структуровані конвекційним способом і в полі СВЧ (табл. 12).

З табл. 12 видно, що у епоксидного олігомеру, структурованого методом конвекційного нагріву, ступінь конверсії нижче, чим у структурованого в полі СВЧ. В першому випадку ступінь конверсії склав $88,9\%$, а в другому – $98,3\%$ (композиція 3).

Досліджували також процес структурування епоксидного олігомеру за допомогою ПЕПА і УП-0633. Пластифікатором, який визиває ослаблення міжмолекулярної взаємодії, був ДБФ, а як модифікатор з реакційноздатними групами, які можуть взаємодіяти з функціональними групами олігомеру або твердника, використовували МГФ-9.

Хімічна природа вказаних компонентів суттєво впливає на процеси структурування епок-

Таблиця 12

Залежність ступеня структурування епоксидного компаунда від способу і режиму структурування

Режим структурування		Ступінь структурування, %			
Температура, °С	Час, хв	Компаунд			
		1	2	3	4
Конвекційний спосіб твердіння					
20	1440	72,4	78,7	82,7	73,6
80	300	83,5	88,9	94,6	85,5
100	120	92,1	95,4	96,7	93,6
Структурування в полі СВЧ					
100	3	95,3	97,5	98,3	96,7

сидного зв'язного. Введення в зв'язне ДБФ призводить до зменшення ступеня конверсії (після СВЧ ступінь конверсії епоксидних груп складає 92%).

Для зв'язного, яке вміщує МГФ-9, характерний індукційний період, протягом якого вміст епоксидних груп практично не змінюється, а потім спостерігається різке зменшення їх кількості. Ступінь конверсії при завершенні процесу структурування склав 97,9%. Подібна дія МГФ-9 пояснюється його підвищеною в'язкістю: у в'язких системах зменшується рухливість реагентів, що утруднює протікання процесу тверднення. Крім того, можлива хімічна взаємодія МГФ-9 з ПЕПА.

Вміст залишкового мономеру в ПКМ на основі акрилатів визначали бромід-броматним методом. При цьому вміст залишкового мономеру складає при конвекційному нагріві 0,812% (для АСТ-Т) і 0,678% (для КЕ-6), а при високочастотному нагріві – 0,760% і 0,392%, відповідно.

Тобто, вміст залишкового мономеру в акриловому і епоксиакриловому компаундах значно нижчий при полімеризації їх в полі СВЧ у порівнянні з полімеризацією компаундів при конвекційному нагріві. Оскільки при полімеризації акрилатів присутня окислювально-відновлювальна система ініціювання (ПБ–ДМА), то можливе утворення вільних радикалів, іон-радикалів і аніонів.

Унаслідок специфічності ВЧ впливу можливо реалізується механізм «швидкого ініціювання», що обумовлює збільшення ступеня полімеризації компаунда. Суттєве зниження вмісту залишкового мономеру в компаунді підтверджує цей висновок.

При полімеризації компаундів з використанням конвекційного нагріву реалізується механізм «повільного ініціювання», в результаті чого на завершальній стадії процесу полімери-

зації реакційна здатність активних часток знижується, що обумовлює зниження ступеня полімеризації.

Таким чином, перевагами полімеризації акрилових ПКМ в полі СВЧ у порівнянні з конвекційним нагрівом є збільшення ступеня полімеризації ПКМ, що приводить до збільшення механічної міцності ПКМ, збільшення температури силювання, тощо.

Крім того, зниження вмісту залишкового мономеру (ММА) в компаундах сприяє покращенню санітарно-гігієнічних характеристик компаунда, зокрема його біологічну індиферентність.

Висновки

1. Досліджено комплекс властивостей і перебіг процесів структурування епоксидних, акрилових та епоксиакрилових ПКМ в полі СВЧ. При цьому у порівнянні з традиційним методом структурування і полімеризації (конвекційний нагрів) структурування в полі СВЧ рівною мірою впливає на властивості досліджених ПКМ незалежно від хімічної природи олігомеру, що обумовлено особливістю процесів нагріву ПКМ у полі СВЧ.

2. Встановлено, що для всіх досліджених ПКМ вплив поля СВЧ сприяє підвищенню ступеня конверсії зв'язних і зниженню наявності в термопластичних акрилових ПКМ залишкового мономеру (метилметакрилату).

3. Показано, що структурування в полі СВЧ забезпечує підвищення досягнутого комплексу міцнісних, технологічних та експлуатаційних властивостей ПКМ, що свідчить про більш повну завершеність хімічних та фізико-хімічних процесів формування раціональної структури ПКМ з покращеними властивостями.

4. За допомогою ІЧ та УФ-спектроскопії розглянуто перебіг процесів структурування і їх зв'язок з підвищеними властивостями ПКМ.

5. Проведені дослідження дозволили реко-

мендувати різні режими структурування досліджених ПКМ з урахуванням умов експлуатації, скорочуючи при цьому час структурування і забезпечуючи необхідний рівень міцнісних, технологічних і експлуатаційних властивостей.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Фазовые* процессы в гетерогенных полимерных системах / Авраменко В.Л., Виленский В.А., Григорьева О.П., Игнатова Т.Д., Карабанова Л.В. – Под ред. Е.В. Лебедева. – Киев: Наукова думка, 2012. – 431 с.
2. *Юленец Ю.П., Марков А.В., Чумаков С.И.* Электрофизические методы в химической технологии. – Санкт-Петербург: Изд-во Санкт-Петербургского гос. технол. ин-та, 2014. – 71с.
3. *Curing* methods for advanced polymer composites – a review / Abliz D., Duan Y., Steuernagel L., Xie L., Li D., Ziegmann G. // *Polym. Polym. Compos.* – 2013. – Vol.21. – No. 6. – P.341-348.
4. *Ксантос М.* Функциональные наполнители для пластмасс. – Перевод с англ. под ред. Кулезнева В.Н. – Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2010. – 462 с.
5. *Наполнители* для модификации современных полимерных композиционных материалов / Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. // *Фундаментальные исследования.* – 2017. – № 10-3. – С.459-465.
6. *Поциус А.В.* Клеи, адгезия, технология склеивания: Перевод с англ. Гарашенко Ю.А. Под ред. Комарова Г.В. – Санкт-Петербург: Профессия, 2007. – 376 с.
7. *Готовцев В.М., Румянцев А.Н.* Механизм растекания жидкости по твердой поверхности. // *Фундаментальные исследования.* – 2014. – № 9 (часть 2). – С.312-317.
8. *Преч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К.* Определение строения органических соединений. – М.: Мир, БИНОМ, Лаборатория знаний, 2006. – 411 с.
9. *Аналитическая химия* и физико-химические методы анализа, в 2-х томах / Алов Н.В., Василенко И.А., Гольдштрах М.А., Грибов Л.А., Дворкин В.И., Дедков Ю.М. и др. // Под ред. Ищенко А.А. – Том Iю – М.: Академия, 2014. – 352 с.
10. *A comparative study* of the mechanical behaviour of an epoxy resin cured by microwaves with one cured thermally / Bai S.L., Djafari V., Andreani M., Francois D. // *Eur. Polym. J.* – 1995. – Vol.31. – No. 9. – P.875-884.
11. *Tanrattanukul V., SaeTiaw K.* Comparison of microwave and thermal cure of epoxy-anhydride resins: Mechanical properties and dynamic characteristics // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2005. – Vol.97. – P.1442-1461.
12. *Investigation* of the microwave curing of the PR500 epoxy resin system / Wallace M., Attwood D., Day R.J., Heatley F. // *J. Mater. Sci.* – 2006. – Vol.41. – P.5862-5869.

13. *Ponomarenko A.T., Tameev A.R., Shevchenko V.G.* Synthesis of polymers and modification of polymeric materials in electromagnetic fields // *Russ. Chem. Rev.* – 2018. – Vol.87. – No. 10. – P.923-949.

14. *Мильман Б.Л.* Введение в химическую идентификацию – Санкт-Петербург: ВВМ, 2008. – 180 с.

15. *Assessment* of influence of disperse filler polarity on structure and water absorption of epoxy compositions / Kotlyarova I.A., Stepina I.V., Ilyushkin D.A., Tsvetkov I.S. // *Vestnik MGSU.* – 2019. – Vol.14. – No. 6. – P.690-699.

Надійшла до редакції 20.08.2020

STUDY OF PROPERTIES OF ACRYLIC, EPOXY AND EPOXY ACRYLIC COMPOSITIONS STRUCTURED BY THE METHODS OF CONVECTION HEATING AND HEATING IN THE FIELD OF HIGH-FREQUENCY CURRENT

V.L. Avramenko, G.M. Cherkashyna, L.P. Pidhorna*
National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»,
Kharkiv, Ukraine

* e-mail: avramenko@kpi.kharkov.ua

This work is devoted to the development and study of the processes of accelerated structuring of polymer composite materials in the field of high-frequency current (microwave field) which are used in the electronic and instrument-making industries, etc. The complex of properties and the features of structuring of epoxy, acrylic and epoxy acrylic polymer composite materials in the microwave field are investigated. In comparison with the traditional method of structuring and polymerization (convection heating), the structuring in the microwave field equally affects the properties of the studied polymer composite materials, regardless of the chemical nature of the oligomer. The action of the microwave field for all studied polymer composite materials causes an increase in the degree of conversion of binders and a decrease in the content of residual monomer (methyl methacrylate) in thermoplastic acrylic polymer composite materials. In addition, the microwave treatment provides the completeness of chemical and physicochemical processes of the formation of rational structure of polymer composite materials with stable properties. The conducted research allows recommending various regimes of the structuring of the studied polymer composite materials taking into account operating conditions. These regimes ensure the reduction of structuring duration and provide a high level of mechanical and operational properties.

Keywords: polymer composite; oligomer; high-frequency current; structuring; operational properties.

REFERENCES

1. Avramenko V.L., Vilensky V.A., Grigorieva O.P., Ignatova T.D., Karabanova L.V. *Fazovye protsessy v geterogennykh i polimernykh sistemakh* [Phase processes in heterogeneous polymer systems]. Kyiv: Naukova Dumka; 2012. 431 p. (*in Russian*).
2. Yulenets YP, Markov AV, Chumakov SI. *Elektrofizicheskie metody v khimicheskoi tekhnologii* [Electrophysical methods in chemical technology]. St. Petersburg: Publishing House of the St. Petersburg State Technological Institute; 2014. 71 p. (*in Russian*).

3. Abliz D, Duan Y, Steuernagel L, Xie L, Li D, Ziegmann G. Curing methods for advanced polymer composites – a review. *Polym Polym Compos.* 2013; 21(6): 341-348. doi: 10.1177/096739111302100602.
4. Ksantos M. *Funktsional'nye napolniteli dlya plastmass* [Functional fillers for plastics]. St. Petersburg: Nauchnye Osnovy i Tekhnologii; 2010. 462 p. (in Russian).
5. Kolosova AS, Sokol'skaya MK, Vitkalova IA, Torlova AS, Pikalov ES. Napolniteli dlya modifikatsii sovremennykh polimernykh kompozitsionnykh materialov [Fillers for the modification of up-to-date polymer composite materials]. *Fundamental'nye Issledovaniya.* 2017; 10(3): 459-465. (in Russian).
6. Pocius AV. *Klei, adgeziya, tekhnologiya skleivaniya* [Adhesives, adhesion, and bonding technology]. Sankt-Petersburg: Professiya; 2007. 376 p. (in Russian).
7. Gotovtsev VM, Rummyantsev AN. Mekhanizm rastekaniya zhidkosti po tverdoi poverkhnosti [The mechanism of spreading a liquid on a solid surface]. *Fundamental'nye Issledovaniya.* 2014; 9(2): 312-317. (in Russian).
8. Prech E, Buhlmann F, Affolter K. *Opreделение stroeniya organicheskikh soedinenii* [Determination of the structure of organic compounds]. Moscow: Mir; 2006. 411 p. (in Russian).
9. Alov NV, Vasilenko IA, Goldshtrakh MA, Gribov LA, Dvorkin VI, Dedkov YM, et al. *Analiticheskaya khimiya i fiziko-khimicheskie metody analiza* [Analytical chemistry and physicochemical methods of analysis]. Moscow: Akademiya; 2014. 352 p. (in Russian).
10. Bai SL, Djafari V, Andreani M, Francois D. A comparative study of the mechanical behaviour of an epoxy resin cured by microwaves with one cured thermally. *Eur Polym J.* 1995; 31(9): 875-884. doi: 10.1016/0014-3057(95)00042-9.
11. Tanrattanakul V, SaeTiaw K. Comparison of microwave and thermal cure of epoxy-anhydride resins: mechanical properties and dynamic characteristics. *J Appl Polym Sci.* 2005; 97: 1442-1461. doi: 10.1002/app.21578.
12. Wallace M, Attwood D, Day RJ, Heatley F. Investigation of the microwave curing of the PR500 epoxy resin system. *J Mater Sci.* 2006; 41: 5862-5869. doi: 10.1007/s10853-006-0321-3.
13. Ponomarenko AT, Tameev AR, Shevchenko VG. Synthesis of polymers and modification of polymeric materials in electromagnetic fields. *Russ Chem Rev.* 2018; 87(10): 923-949. doi: 10.1070/rcr4790.
14. Mil'man BL. *Vvedenie v khimicheskuyu identifikatsiyu* [Introduction to chemical identification]. St. Petersburg: VVM; 2008. 180 p. (in Russian).
15. Kotlyarova IA, Stepina IV, Ilyushkin DA, Tsvetkov IS. Assessment of influence of disperse filler polarity on structure and water absorption of epoxy compositions. *Vestnik MGSU.* 2019; 4(6): 690-699. doi: 10.22227/1997-0935.2019.6.690-699.