



Гончаренко Дмитрий Вячеславович

**Разработка методов повышения механических свойств
металл-полимерных слоистых композиционных материалов
на основе термопластичных полимеров**

2.6.17 Материаловедение

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный руководитель:

доктор технических наук, **Толочко Олег Викторович**

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор **Дебердеев Тимур Рустамович**, Общество с ограниченной ответственностью «Завод пластиковых деталей» (г. Калининград).

кандидат технических наук **Джуринский Дмитрий Викторович**, доцент, руководитель лаборатории, центр технологий материалов, Сколковский институт науки и технологий (г. Москва).

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (г. Нальчик)

Защита диссертации состоится « 18 » февраля 2025 г., в 14.00 на заседании диссертационного совета У.2.6.17.25. Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, главный учебный корпус, аудитория 346.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте www.spbstu.ru федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Автореферат разослан «_____» _____ 2024 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета, У.2.6.17.25,
кандидат технических наук



Хрусталева Ирина Николаевна

Разработка технологических процессов для увеличения механических свойств металл-полимерных слоистых композиционных материалов на основе термопластичных полимеров

Актуальность исследования. Полимерные композиционные материалы (ПКМ) находят все более широкое применение в аэрокосмической, судостроительной и автомобильной отраслях благодаря высоким удельной прочности и модулю упругости, усталостной прочности и коррозионной стойкости. Однако, одним из важнейших факторов, ограничивающих их более широкое применение, является их низкая устойчивость к ударным воздействиям.

Одним из путей повышения ударной вязкости ПКМ является создание металл-полимерных слоистых композиционных материалов, состоящих из чередующихся тонких (обычно до 0,5 мм) слоев металла (чаще всего алюминия) и полимерного композиционного материала (чаще всего стеклопластика), армированного волокнами (как однонаправленными, так и тканями). Данный класс материалов сочетает в себе ключевые преимущества ПКМ и металлических материалов, обладая высокой устойчивостью к ударным нагрузкам и низкой скоростью роста усталостных трещин. При этом наличие адгезионной границы металл-полимер во многом увеличивает обе упомянутые характеристики, так как на ней происходит рассеивание механической энергии, требуемой для разрушения материала или роста трещины.

Традиционно металл-полимерные слоистые композиционные материалы изготавливались, как и большинство ПКМ, на основе терморезактивных связующих (эпоксидной или полиэфирной смолы), однако в настоящее время композитная промышленность активно переходит на применение термопластичных полимеров, так как они обеспечивают возможность вторичной переработки материала (без применения пиролиза), а также позволяют применять новые технологические методы изготовления изделий, такие как термоформование, значительно снижая трудоемкость и себестоимость производственных процессов.

Механические свойства металл-полимерных слоистых композиционных материалов в значительной степени определяются прочностью адгезионной связи между металлом и полимером. Традиционно для повышения адгезионной прочности поверхность алюминия обрабатывается с применением различных методов: механических (пескоструйная обработка), химического травления (щелочное травление, кислотное травление), а также анодированием (сернокислотное, фосфорнокислотное анодирование и т.п.). Однако, работы по тщательному изучению существующих подходов, а также разработки новых методов обработки поверхности, включая комбинацию уже известных, представляют большой интерес для решения прикладных задач.

Помимо обработки поверхности, одним из методов увеличения адгезии полимеров к различным материалам является создание иерархических структур, за счет введения наночастиц различной природы (углеродных, стеклянных и т.п.) в полимерную матрицу. Широкие возможности использования такого подхода были продемонстрированы для повышения вязкости межслоевого разрушения, а также повышения адгезии полимерной матрицы к волокну для традиционных ПКМ. При этом, в ряде работ было продемонстрировано благоприятное воздействие наночастиц и на свойства самой полимерной матрицы. Стоит отдельно отметить, что механизмы влияния наночастиц на

полимеры и на их адгезию все еще остаются малоизученными, из-за чего исследования данной области представляют большой интерес для развития науки.

В связи с этим, актуальным является исследование и разработка новых подходов к повышению адгезионного взаимодействия на границе металл-полимер, как за счет применения комбинированных методов обработки поверхности, так и за счет введения углеродных наночастиц, для повышения физико-механических свойств металл-полимерных слоистых композиционных материалов.

Целью работы является разработка технологических процессов для увеличения механических свойств металл-полимерных слоистых композиционных материалов на основе термопластичных полимеров, в частности, за счёт увеличения адгезии на границе металл-полимер.

Для реализации поставленной цели была определена **задача** научного исследования, состоящая в установлении влияния: лазерной обработки поверхности алюминия; введения фуллереновой сажи в полимерную матрицу; использование полимеров с двойной совмещенной областью стеклования на комплекс механических свойств МПКМ.

Для решения поставленной задачи необходимо:

1. Изучить влияние параметров комбинированной обработки поверхности металла на адгезию к термопластичным полимерам.
2. Установить закономерности влияния введения фуллереновой сажи в полимерную матрицу, на адгезию к металлам и на прочностные свойства МПКМ.
3. Разработать композиционные материалы на основе термопластичного эластомера, с двойной совмещенной областью стеклования, для увеличения температурной области, в которой проявляются повышенные упругие и демпфирующие свойства.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Установлено, что сочетание лазерной и химической обработок поверхности алюминия приводит к ощутимому росту адгезионной прочности к полимеру, значительно превышающему эффект от каждой из обработок по отдельности, а также зависящему от последовательности их выполнения. Показано, что последовательная обработка химическим и лазерным методами позволяет значительно увеличить истинную площадь поверхности, при этом, рост адгезионной прочности превосходит рост истинной площади поверхности.

2. Установлено, что введение до 1 масс. % фуллереновой сажи в полимер приводит к монотонному снижению предела прочности и удлинения до разрушения при растяжении, а также изменению механизма разрушения с вязкого на хрупкий. При этом, введение до 1 масс. % приводит к значительному росту адгезионной прочности между полимером и металлом, а также росту прочностных свойств композиционного материала. Дальнейшее увеличение концентрации наночастиц в композите приводит к снижению свойств.

3. Показано, что за счет частичной совместимости полиэфирных микрофаз в сложных сополиконденсированных полиуретанидах возможно совмещение температурных диапазонов области стеклования различных структурных звеньев. Это позволяет расширить температурную область перехода, при которой сохраняется высокое значение модуля упругости и тангенса угла механических потерь. Использование таких полимеров при

получении композитов позволяет получить материалы с высокими демпфирующими и прочностными характеристиками.

Объектом исследования является технологический процесс изготовления металл-полимерных слоистых композиционных материалов на основе термопластичных полимеров.

Предметом исследования являются комплекс механических свойств металл-полимерных слоистых композиционных материалов на основе термопластичных полимеров.

Практическая значимость работы:

1. Разработан метод обработки поверхности алюминиевых сплавов, сочетающий химическое травление и лазерную обработку, позволяющий повысить адгезию на границе металл-полимер на 30%, по сравнению с необработанной поверхностью. Получен патент на композиционный материал на основе стекловолоконного препрега и алюминиевого сплава с обработанной поверхностью (№2775662).

2. Разработана технология получения ряда вибропоглощающих композиционных материалов на основе сополимеров полиуретанимида, включающая синтез полимеров, обладающих уникальным сочетанием высоких демпфирующих и прочностных свойств в широком температурном интервале. Получено два патента на разработанные материалы (№2781011 и №2781064).

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности проведения комбинированной лазерной и химической обработок поверхности металла, повышающие адгезию алюминиевых сплавов к термопластичным полимерам.

2. Показано влияние введения фуллереновой сажи в адгезионный полимерный слой на комплекс прочностных свойств металл-полимерных композиционных материалов.

3. Предложена методика расширения температурной области эксплуатации композиционного материала с повышенными демпфирующими и упругими свойствами, за счет частичной совместимости полиэфирных микрофаз в термопластичном эластомере на основе сополимера полиуретанимида.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность и обоснованность научных результатов работы обеспечены использованием апробированных экспериментальных методик, с использованием поверенной измерительной техники. Все результаты и выводы не противоречат современным научным представлениям, опубликованы в печатных рецензируемых изданиях.

Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих конференциях: «International Scientific Conference on Energy, Environmental and Construction Engineering, EECE-2018» (Санкт-Петербург, 2018), International Scientific Conference «New Materials and Technologies in Mechanical Engineering, NMTME-2019» (Санкт-Петербург, 2019), «International Scientific Conference «Materials Science: Composites, Alloys and Materials Chemistry (MS-CAMC-2019)» (Санкт-Петербург, 2019), XVII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы» (Нальчик, 2021 г.), XVIII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные

композиционные материалы» (Нальчик, 2022 г.), XIX Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы» (Нальчик, 2023 г.).

Публикации. Самостоятельно и в соавторстве по теме диссертации опубликовано 6 работ в журналах, в том числе: 5 в журналах входящих в международную базу цитирования «Scopus» и 1 в журнале входящем в перечень ВАК.

Личный вклад автора состоит в составлении плана эксперимента по получению металл-полимерных слоистых композиционных материалов и его практической реализации, исследовании влияния методов обработки поверхности металла и введения углеродных наночастиц на адгезионную прочность, изучению прочностных, упругих и демпфирующих свойств композиционных материалов, анализе и изложении полученных результатов исследования.

Работа соответствует паспорту специальности 2.6.17. Материаловедение, пункту: 4. «Разработка физико-химических и физико-механических процессов формирования новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, обладающих уникальными функциональными, физико-механическими, биомедицинскими, эксплуатационными и технологическими свойствами, оптимальной себестоимостью и экологической чистотой»

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы, содержит 131 машинописный лист, включая 48 рисунков, 21 таблицу, 166 наименований библиографических ссылок.

Во введении показана актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, показана научная новизна и практическая значимость, представлены основные положения работы, выносимые на защиту.

В первой главе проведен литературный анализ современного состояния вопросов получения металл-полимерных слоистых композиционных материалов. Проанализированы основные технологические методы их получения и регулирования свойств. Изучены подходы к повышению адгезионного взаимодействия между полимерами и металлами, в том числе за счет применения физических и химических методов обработки поверхности, а также введения наночастиц различной природы (углеродных, стеклянных и т.д.). В результате обзора выявлено, что на сегодняшний день отсутствуют обобщенные теоретические знания о влиянии как морфологии поверхности, так и наночастиц на адгезионное взаимодействие между полимерами (в особенности термопластичными) и металлами, а также их влияние на физико-механические свойства металл-полимерных слоистых композиционных материалов, что свидетельствует об актуальности таких исследований. На основе проведенного анализа сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе приводится описание используемых в работе материалов, технологического оборудования и методов исследования.

Исследование влияния методов обработки поверхности металла на адгезионную прочность проводилось с использованием алюминиевого сплава Д16АМ толщиной 0,5 мм и термопластичного полиуретана (ТПУ) (ООО «НПФ «Витур», Россия) толщиной 0,1 мм. Химическая обработка проводилась в водных растворах $Fe_2(SO_4)_3$ (127 г/л) и H_2SO_4 (185

мл/л) при температуре 65 °С в течении 8 мин или HNO₃ (32%) при температуре 20 °С в течении 1 мин. Электрохимическая обработка проводилась в растворах Al₂(SO₄)₃ (200 г/л) и H₂SO₄ (60 мл/л) в течении 20 мин при плотности тока 1,5 А/дм² или H₂SO₄ (200 мл/л) в течении 20 мин при плотности тока 1,5 А/дм². Лазерная обработка проводилась с использованием лазерного гравера I Dos (Китай) с мощностью излучения P = 4 Вт; длиной волны λ = 1 мкм; скоростью сканирования V = 1500 мм/мин; варьировался коэффициент заполнения варьировался от 10 до 100 %. Образцы для испытания на адгезионную прочность изготавливались методом горячего прессования при температуре 200 °С и давлении 2 МПа.

Для исследования влияния введения углеродных наночастиц на свойства полимера и металл-полимерного слоистого композиционного материала на его основе использовался полисульфон ПСК-2 (АО «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова», Россия) и фуллереновая сажа (Suzhou Dade Carbon Nanotechnology Co., Китай). Полимерный нанокompозит получали на двухшнековом экструдере и термопластавтомате MC5 (Xplore Instruments, Нидерланды) в виде образцов для испытания и пленок (толщиной 150±50 мкм) с различным содержанием фуллереновой сажи. - 0; 0,25; 0,5; 1 и 2 масс. %. Образцы металл-полимерного слоистого композиционного материала изготавливались с использованием листов алюминия АМг6 (толщина 0,5 мм), и препрега на основе базальтовой ткани ТБК-200 (ООО «Каменный Век», Россия) и полисульфона ПСК-2 (препрег изготавливали методом пропитки из расплава). Поверхность алюминия предварительно обрабатывалась в растворе Fe₂(SO₄)₃. Изготовление образцов проводилось методом горячего прессования, при температуре 320 °С и давлении 3 МПа, образцы состояли из 5 слоев алюминия и 4 слоев препрега. На границе алюминия-препрег укладывались пленки из ненаполненного полисульфона и нанокompозиционные пленки.

Синтез сополимеров полиуретанимидов, с общей схемой A₄B₁, проводился на основе следующих составляющих: резорциновый диангидрид – R; полипропиленгликоль терминированный толуилен-2,4-диизоцианатом с молекулярной массой 2300 г/моль – 2300; толуилен-2,4-диизоцианат – TDI; диамин 1,4-бис(4'-аминофеноксидифенилсульфон – BABS; диамин 4,4'-бис-(4''-аминофеноксидифенила) – ODPO; 3,5-диаминобензойную кислоту – DABA; поли(1,6-гександио/неопентил гликоль-альт-адипиновую кислоту) с концевыми гидроксильными группами с молекулярной массой 900 г/моль – Alt. Структуры синтезированных полимеров приведены в таблице 1. После синтеза, методом отливки из раствора, были изготовлены полимерные пленки. Образцы композиционных материалов с синтезированными полимерами изготавливались из алюминия АМг, толщиной 0,5 мм, предварительно обработанных в растворе Fe₂(SO₄)₃, методом горячего прессования при давлении 3 МПа и температуре от 130 до 170 °С, в зависимости от типа полимера.

Таблица 1. Структура синтезированных полимеров

Обозначение	Структура
P1	$[(R-TDI-2300-TDI-R-BABS)_4 - (R-TDI-2300-TDI-R-DABA)]_1)_m$
P2	$[(R-TDI-2300-TDI-R-ODPO)_4 - (R-TDI-2300-TDI-R-DABA)]_1)_m$
P3	$[R-TDI-2300-TDI-R-ODPO-R-TDI-2300-TDI-R-DABA)_4 - (R-TDI-Alt-TDI-R-ODPO-R-TDI-Alt-TDI-R-DABA)]_1)_m$

Испытание на растяжение проводили на универсальной испытательной машине Z100 (Zwick Roell, Германия), скорость деформации составляла 2 мм/мин, деформация определялась с использованием контактных экстензометров. Испытание на сопротивление удару по Шарпи по ГОСТ 4647-2015 проводилось на копре RKP 450 (Zwick Roell, Германия), энергия молота составляла 150 Дж. Исследование адгезионной прочности проводилось методом испытания на сдвиг по стандарту ASTM D 1002 на универсальной испытательной машине Z050 (Zwick Roell, Германия). Для определения влияния фуллереновой сажи адгезия определялась с помощью установки PosiTest AT-A в соответствии с ASTM D4541. Исследования микроструктуры поверхности были проведены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Phenom Pro X (Thermo Fisher Scientific, США), а также с помощью атомно силового микроскопа FlexAFM (Nanosurf, Швейцария). Кривые термогравиметрического анализа (ТГА) снимали на термомикровесах TG 209 F1 (NETZSCH, Германия) в диапазоне температур от 30 °С до 800 °С при скорости нагрева 10 °С/мин в среде аргона. Вес образцов составлял 2–3 мг. Температурные переходы стеклования и плавления образцов сополимеров определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 (NETZSCH, Германия) при скорости нагрева 10 °С/мин в диапазоне от -60°С до 300°С в среде аргона. Температурные зависимости модуля накопления E' , модуля потерь E'' и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ были получены методом динамического механического анализа (ДМА) на установке DMA 242 C (NETZSCH, Германия). Измерения проводились при частоте 1 Гц, скорости нагрева 5 °С/мин. Температуру стеклования образцов определяли по температуре максимума $\tan \delta$.

В третьей главе представлены результаты изучения влияния различных методов обработки поверхности алюминия (физических, химических и электрохимических), а также их сочетания, на адгезионную прочность между термопластичным полимером и алюминием.

На рис.1а представлены зависимости адгезионной прочности соединений алюминий-полимер, при использовании различных видов химической и электрохимической обработок поверхности металла. Хорошо видно, что травление в растворе азотной кислоты не приводит к статистически достоверному изменению прочности. Травление в растворе сернокислого железа и сернокислосое анодирование, с использованием различных электролитов, дает значительный прирост адгезионной прочности (до 35%). При этом, наибольшее значение наблюдается при анодировании в электролите на основе серной кислоты и сульфата алюминия. Отдельно стоит отметить, что полученные значения сдвиговой прочности превосходят значение предела текучести для термопластичного полиуретана, и являются близкими к максимальной теоретической прочности соединения.

Далее было изучено влияние режимов лазерной обработки поверхности алюминия на его адгезию к полимеру. На рис. 1.б представлены зависимости сдвиговой прочности от коэффициента заполнения, при лазерной обработке, для образцов подвергшихся предварительной очистке и травлению в 10% растворе NaOH и нет. В результате было установлено, что обе кривые показывают рост прочности с увеличением коэффициента заполнения до 50%. Дальнейшее увеличение параметра не приводит к росту прочности, и кривая выходит на плато, из-за того, что морфология поверхности значительно не меняется, так как новый кратер перекрывает старый, не изменяя параметров шероховатости поверхности. Отдельно стоит отметить, что при достижении коэффициента заполнения 50% влияние предварительной обработки нивелируется. Плотность мощности лазерного излучения составляет не менее ≈ 2 кВт/мм², что позволяет за ≈ 100 мкс расплавить

поверхностный слой алюминия, удалив при этом органические загрязнители на поверхности металла. Это позволяет использовать лазерную обработку одновременно как метод модификации, так и как отчистки поверхности.

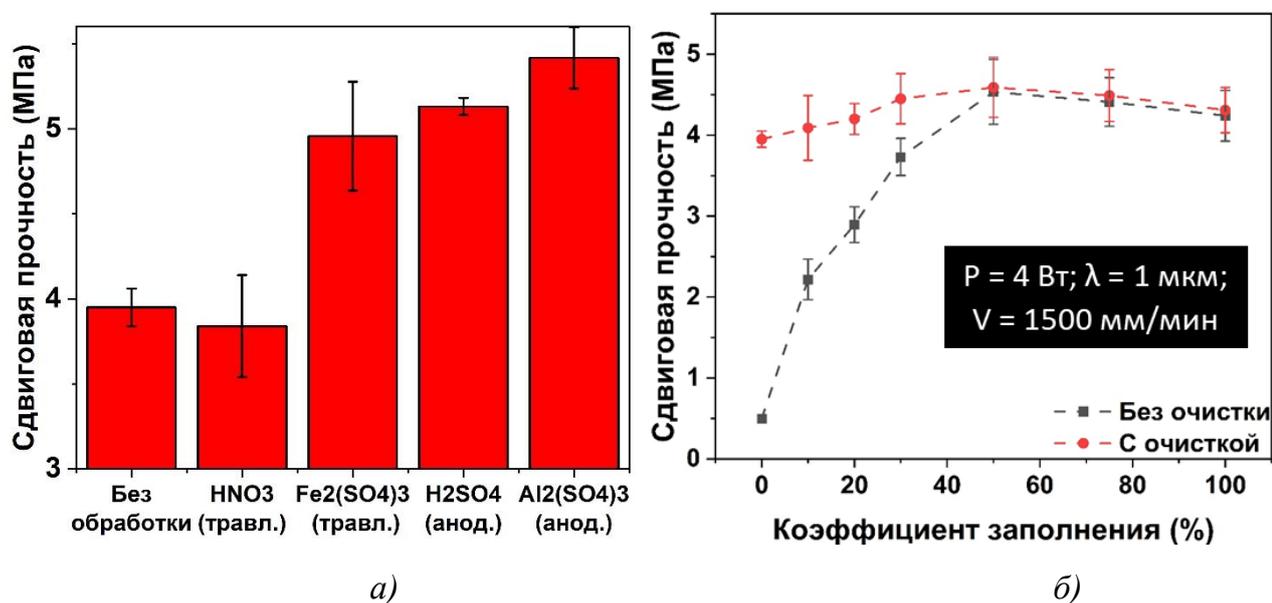
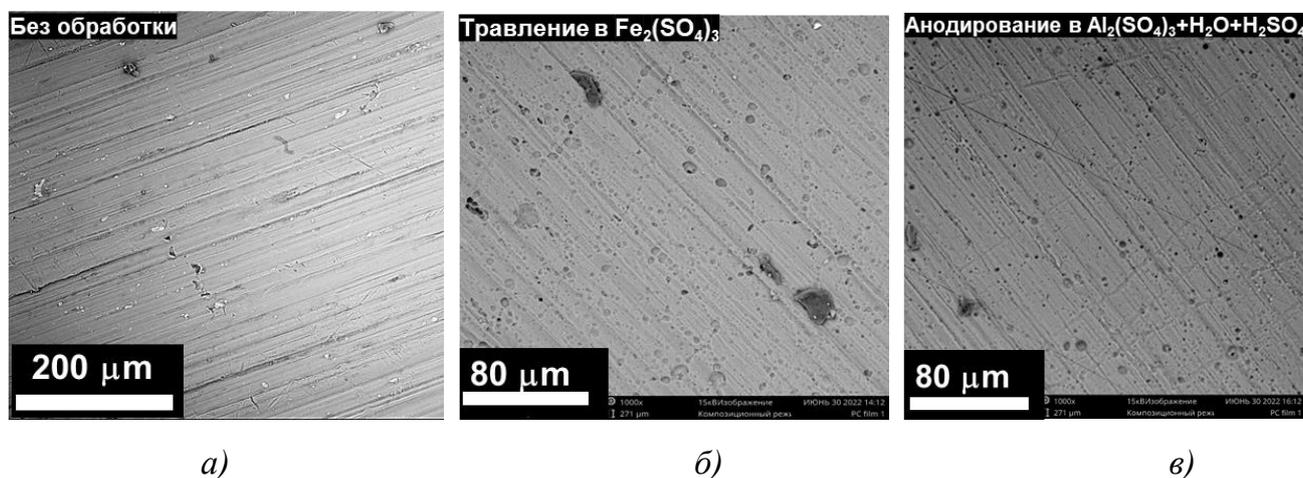


Рис. 1. Зависимость сдвиговой прочности от метода химической обработки (а) и коэффициента заполнения при лазерной обработке (б)

На рис.2 приведены СЭМ изображения поверхности алюминия до и после различных видов обработок. Анализ снимком показывает, что при химической обработке на поверхности алюминия остаются следы, связанные с направлением проката листа, но при этом значительно возрастает удельная площадь поверхности за счет образования микропор. В свою очередь, лазерная обработка приводит к образованию кратеров и структур в форме застывших капель вокруг них. Хорошо видно, что при коэффициенте заполнения 50% вся площадь поверхности изменяет свою морфологию, что хорошо соотносится с данными испытаний на адгезионную прочность.



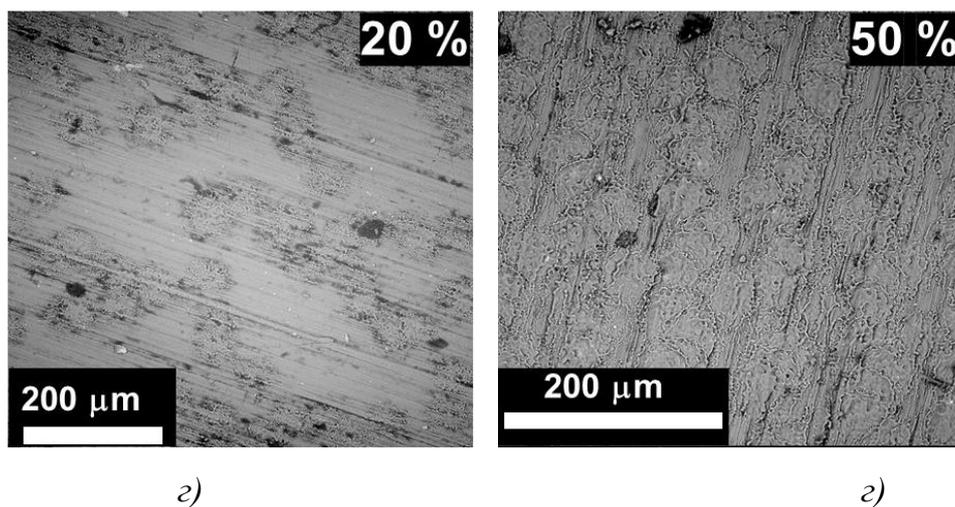


Рис. 2. СЭМ изображения поверхности алюминия без обработки (а), после травления в $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (б), сернокислого анодирования (в) и лазерной обработки с коэффициентом заполнения 20% (г) и 50% (д)

Для исследования влияния сочетания химических (электрохимических) и лазерного методов обработки была проведена серия экспериментов, при которой образцы подвергались воздействию лазерного излучения с коэффициентом заполнения 50%. При этом, лазерная обработка проводилась либо до, либо после химической. Полученные результаты (рис.3) свидетельствуют, что независимо от последовательности проведения обработок, сочетания двух методов позволяет значительно повысить сдвиговую прочность на границе раздела алюминий-полимер. Также, показано, что проведение лазерной обработки после химической или электрохимической позволяет достичь большего значения адгезионной прочности, а наибольший прирост, в таком случае, наблюдается у образцов, подвергшихся химическому травлению в растворе сульфата железа. Отдельно стоит отметить, что после применения двухстадийной обработки, статистически достоверной разницы между химическим травлением в растворе сульфата железа и анодированием в различных электролитах не наблюдается.

Таблица 2. Результаты экспериментов зависимости очередности лазерной обработки относительно другой обработки

	Без обработки	Лазер в начале	Лазер в конце
HNO_3	3,8	4,5	4,7
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	4,9	5,4	5,9
H_2SO_4	5,1	5,6	5,9
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	5,4	5,8	5,8

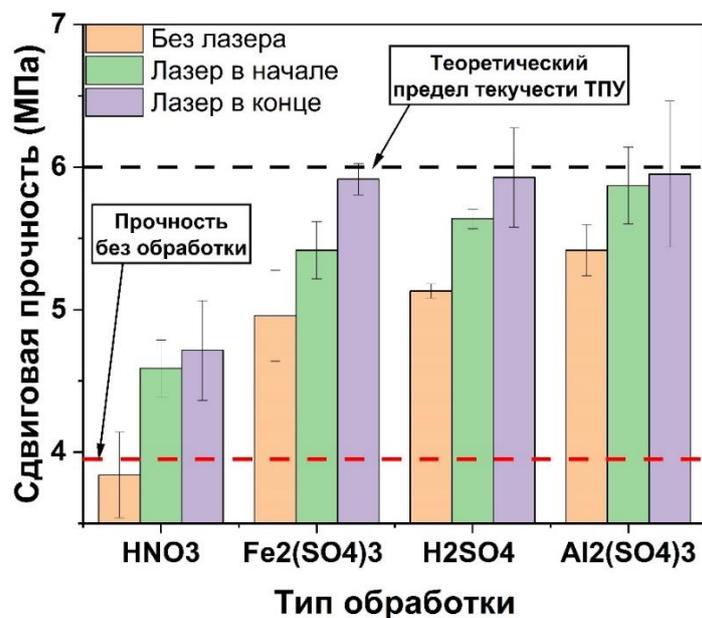
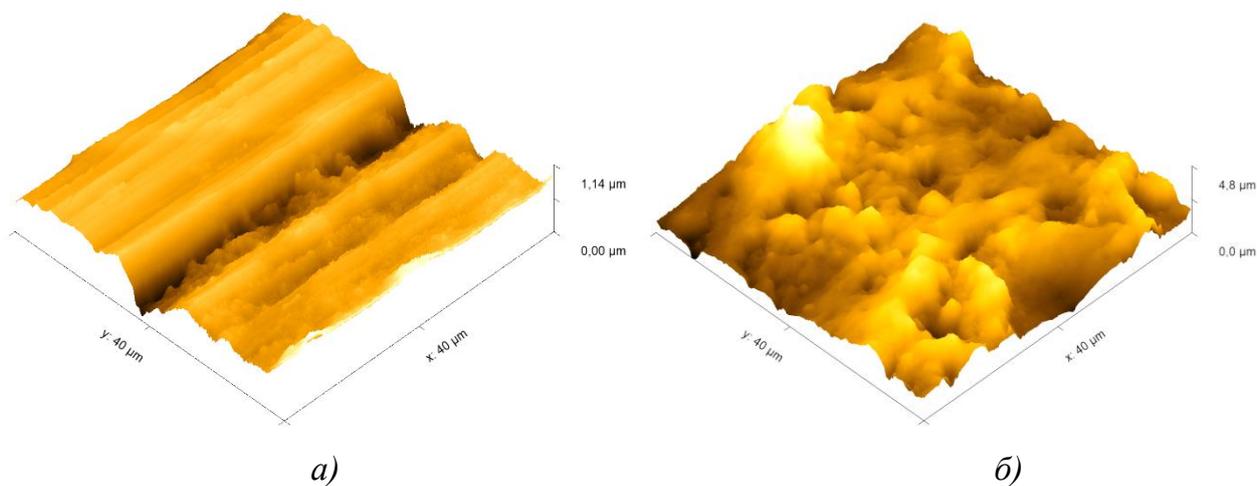


Рис. 3. Зависимость сдвиговой прочности от типа и последовательности сочетания химической и лазерной обработки

Для анализа результатов испытаний образцов, с комбинированной обработкой поверхности, была изучена эволюция морфологии поверхности с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ) (рис.4).



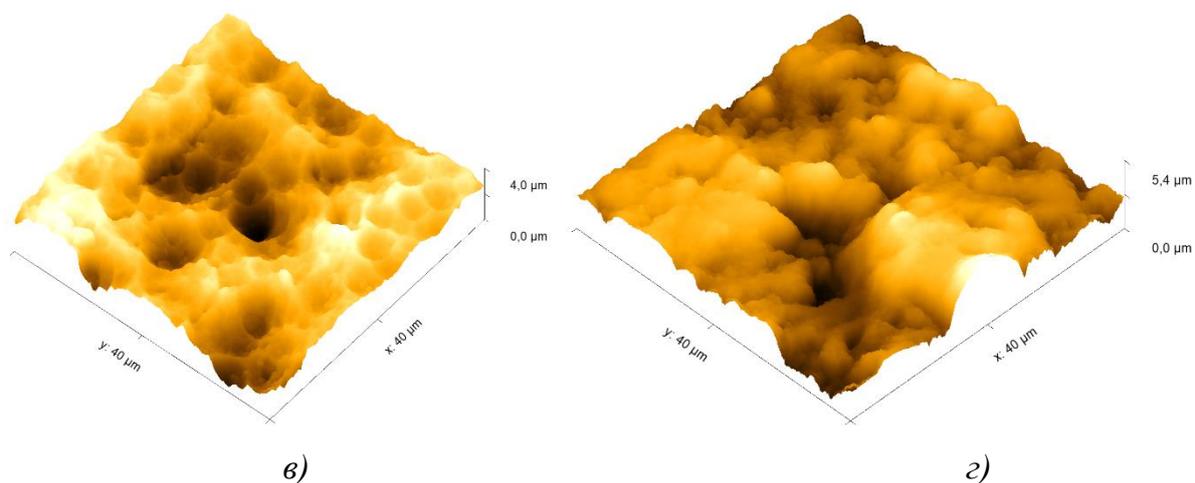


Рис. 4. АСМ снимки поверхности алюминия без обработки (а), после лазерной обработки (б), лазерной обработки и травления (в), и травления и лазерной обработки (г)

При анализе данных АСМ были определены отношения проекционной площади поверхности (S_0) к фактической площади (S_f) в форме нормировочного безразмерного коэффициента (S_n). В результате было показано, что все виды обработки дают прирост фактической площади поверхности на 14-21%, при этом максимальный прирост дает сочетание химического травления в сульфате железа с последующей лазерной обработкой. Далее, была рассчитана истинная сдвиговая прочность ($\tau_{истин}$), как отношение сдвиговой прочности, полученной при испытании образца ($\tau_{сдвиг}$) к нормировочному коэффициенту (S_n). Также был определён относительный прирост истинной сдвиговой прочности для каждого метода обработки ($\Delta\tau$), по отношению к $\tau_{истин}$ для образца без обработки. В результате анализа расчетов было установлено, что при использовании только одного типа обработки (химическое травление или лазерная обработка), наблюдаемый прирост сдвиговой прочности связан только с ростом фактической площади соединяемых поверхностей, значение $\Delta\tau$ составляет 1-1,1. При этом, при сочетании двух методов обработки наблюдается значительный прирост истинной сдвиговой прочности, который превосходит рост фактической площади поверхности более чем на 25% ($\Delta\tau=1,25\div1,3$), что позволяет прийти к выводу, что в процессе многостадийной подготовки происходит значительное изменения химического состава тонкого поверхностного слоя алюминия, оказывающее большое влияния на итоговые свойства соединения.

Таблица 2 – Характеристики поверхности алюминия и сдвиговой прочности соединения в зависимости от метода обработки

Обработка поверхности	S_0 , мкм ²	S_f , мкм ²	S_n , (S_f/S_0)	$\tau_{сдвиг}$, МПа	$\tau_{истин}$, ($\tau_{сдвиг}/S_n$)	$\Delta\tau$ ($\tau_{истин}/\tau_0$)
Без обработки	1600	1660	1,04	3,9	3,7 (τ_0)	-
Травление в $Fe_2(SO_4)_3$		1820	1,14	4,7	4,1	1,1
Лазер		1876	1,17	4,4	3,7	1
Лазер+ $Fe_2(SO_4)_3$		1835	1,15	5,4	4,7	1,25
$Fe_2(SO_4)_3$ +Лазер		1933	1,21	5,9	4,9	1,30

В результате исследования было установлено, что комбинированная обработка поверхности алюминия, включающая как химическое травление, так и лазерную обработку, позволяет значительно повысить адгезию к термопластичному полиуретану, при этом, механизм влияния такой обработки заключается не только в росте фактической площади поверхности, но и ее химической модификации.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния углеродных наночастиц (фуллереновой сажи) на свойства полимера, его адгезию к алюминию и прочностные свойства термопластичных металл-полимерных слоистых композиционных материалов. Результаты исследования полимерных нанокомпозитов представлены на рис.5. ИК-Фурье спектры показали, что введение фуллереновой сажи в полисульфон не приводит к образованию новых химических связей. Полученный результат свидетельствует о том, что взаимодействие между наночастицами и матрицей носит характер межмолекулярного взаимодействия. Результаты испытания нанокомпозитов на растяжение (рис. 5б) показывают, что при добавлении фуллереновой сажи наблюдалось явное снижение как прочности, так и удлинения до разрушения (рис. 5в). Начиная с содержания наночастиц 1 % и более, на кривых не наблюдается перехода к вынужденной высокоэластичности. Характер разрушения образцов переходит к хрупкому, в процессе испытания не наблюдалось образования шейки. При этом модуль упругости оставался постоянным для всех образцов в пределах погрешности измерения (от 2,1 до 2,3 ГПа). Наблюдаемое снижение прочности и удлинения композитов, по-видимому, связано с тем, что частицы фуллереновой сажи уменьшают свободный объем, а также подвижность полимерных цепей, препятствуя высокоэластичной деформации. Учитывая, что полисульфон является некристаллизующимся полимером, эти эффекты в значительной степени влияют на его механическое поведение.

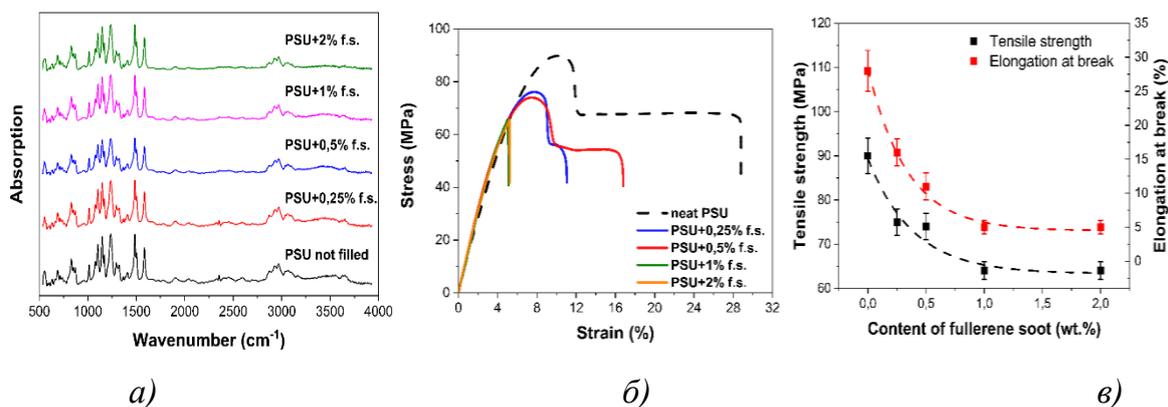


Рис. 5. Спектры ИК-Фурье спектроскопии (а), кривые испытания на растяжения (б) и зависимость прочностных характеристик от содержания фуллереновой сажи в полимере (в)

На рис.6а приведены результаты испытания адгезионной прочности между алюминием и полимером, наполненным наночастицами. Добавки фуллереновой сажи до 0,5% постепенно повышают адгезию полимера. Содержание наночастиц более 1% приводит к снижению адгезионной прочности, но при этом, ее значение остается выше, чем для чистого полисульфона. При этом, у всех образцов, наблюдается адгезионно-когезионный механизм разрушения (рисунок бб), для которого характерны как участки чистого алюминия, от которых полимер полностью оторвался, так и участки поверхности алюминия, на которых остались следы полимера на обеих поверхностях металла. Существенной разницы между образцами не наблюдается.

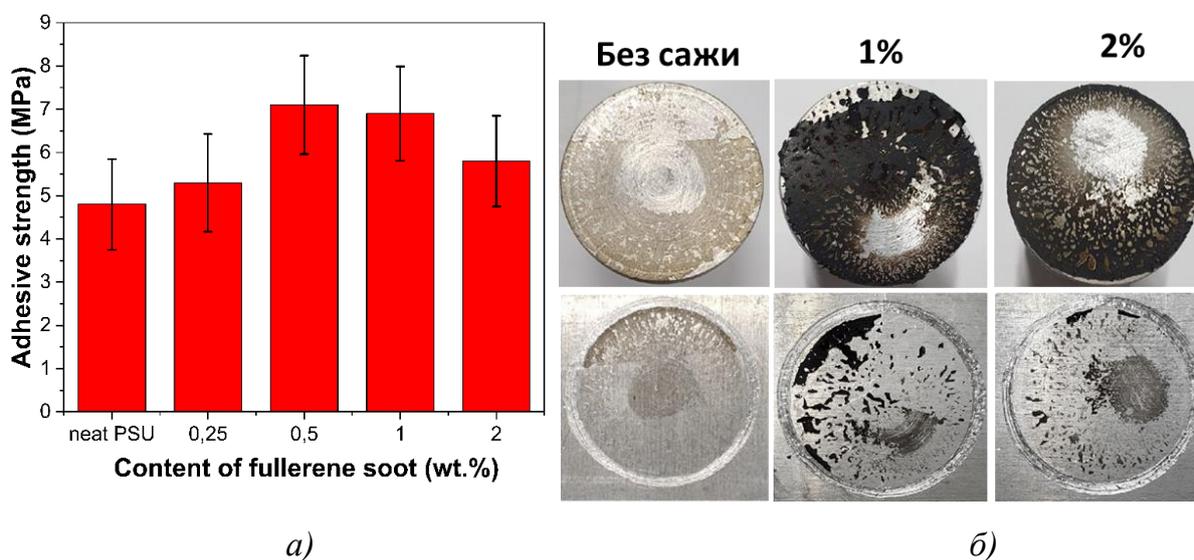


Рис. 6. Зависимость адгезионной прочности от содержания фуллереновой сажи в полимере (а) и снимки поверхности разрушения после испытаний (б)

На рис.7 показана типичная кривая напряжение-деформация для испытания металл-полимерных слоистых композиционных материалов на изгиб. Механизм разрушения образца можно разделить на три основных этапа: (1) отслоение верхнего слоя металла; (2) рост трещин; и (3) разрушение по адгезионной границе. Отслоение верхнего слоя металла

происходит из-за сжимающих напряжений в верхней части композита и потери устойчивости; в результате можно наблюдать несколько скачков напряжения на кривой. При этом напряжение продолжает расти до тех пор, пока его значение в нижних слоях не достигнет предела прочности алюминия, а затем нижние слои разрушаются один за другим. Направление роста трещины совпадает с осью нагружения. Трещина растет до центрального слоя алюминия и затем между ним и препрегом происходит адгезионное разрушение, сопровождающееся ростом поперечной трещины.

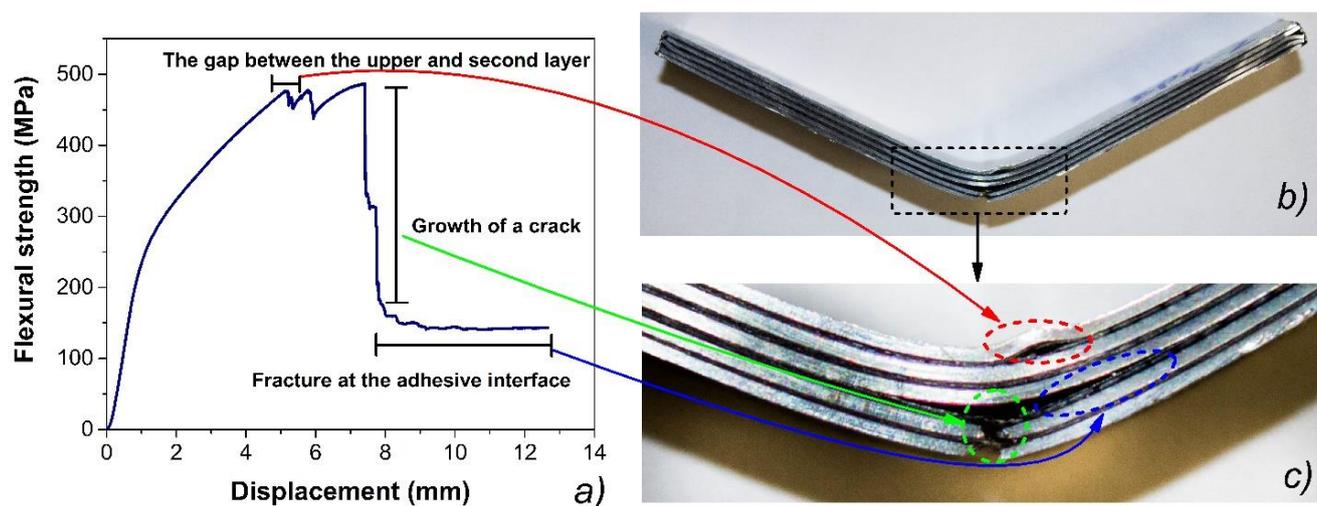


Рис. 7. Механизм разрушения МПКМ при изгибной нагрузке

На рис. 8а представлены наиболее репрезентативные кривые испытания на изгиб образцов металл-полимерных слоистых композиционных материалов с различным содержанием фуллереновой сажи в адгезионном полимерном слое, имеющем непосредственный контакт с алюминием. Как видно из данных, представленных на рис. 8б, постепенное увеличение содержания наночастиц до 1% приводит к почти линейному увеличению прочности при изгибе (на 12%) и модуля упругости (на 20%). При увеличении содержания наночастиц до 2% как прочность, так и модуль демонстрируют резкое снижение до значений близкий к значениям чистого полисульфона. Наблюдаемые эффекты хорошо согласуются с результатами испытаний на адгезионную прочность, поскольку ее увеличение приводит к лучшей передаче нагрузки между слоями композита и, как следствие, к максимальной прочности на изгиб.

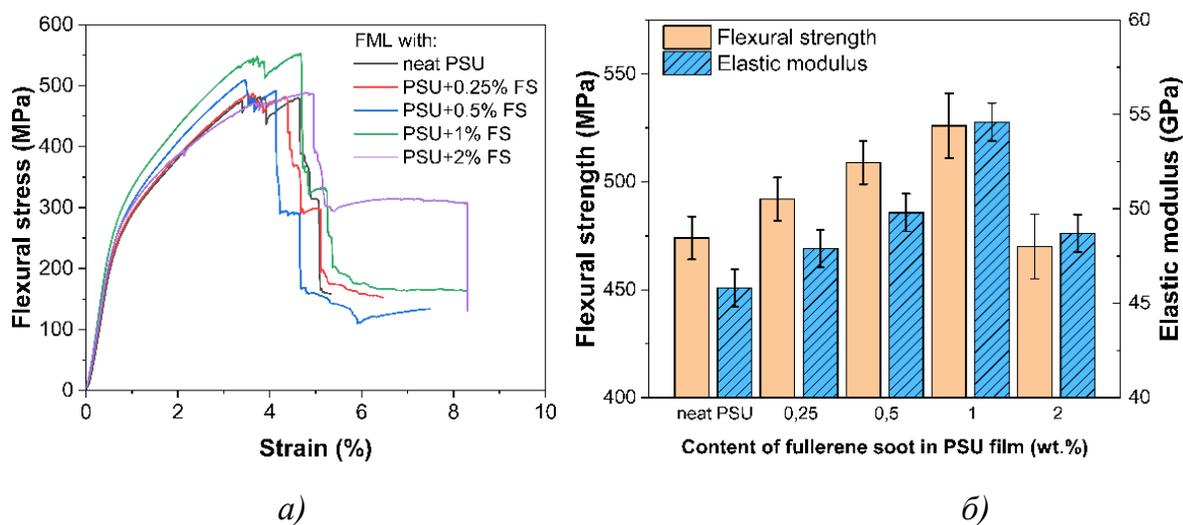


Рис. 8. Кривые испытаний на изгиб (а) и зависимость прочностных свойств МПКМ от содержания фуллеренов сажи в полимерной пленке (б)

На рис. 9 приведены снимки зоны разрушения образцов композитов в процессе испытания на изгиб. Анализ данных показывает, что с ростом концентрации наночастиц в полимерном слое происходит изменение механизма разрушения композита. при концентрации сажи в 1%, наблюдается смещение направления роста трещины, при этом, практически не наблюдается расслоения на границе алюминий-полимер. При этом, наблюдается сильное повреждение волокна в слое препрега, что свидетельствует о более качественном распределении нагрузки между всеми частями композита, за счет чего свойства волокна дают больший вклад в общую прочность композита.

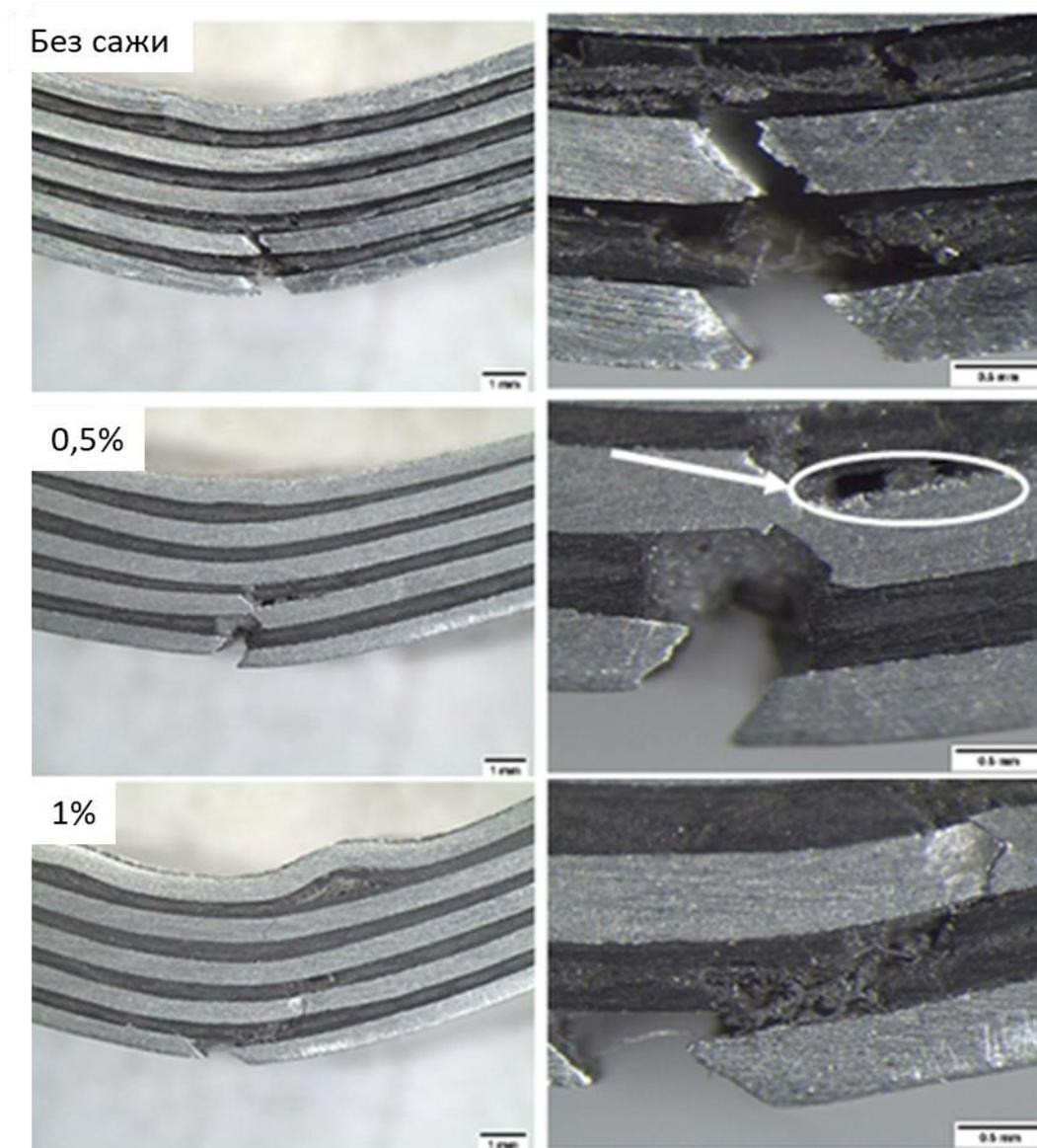


Рис. 9. Оптические снимки зоны разрушения образцов после испытания на изгиб, без фуллереновой сажи, с 0,5 % и 1 % сажи в полимерной пленке

В результате исследования влияния введения углеродных наночастиц в полимер и металл-полимерный слоистый композиционный материал установлено, что фуллереновая сажа, не взаимодействуя с полимером на химическом уровне, значительно ухудшает его прочностные свойства. Однако, при этом, наблюдается значительный рост адгезии полученного нанокompозита к алюминию, с максимумом при содержании наполнителя 1 масс.%. Данный эффект может быть использован для повышения прочности и модуля упругости металл-полимерного слоистого композиционного материала.

В пятой главе представлены результаты по синтезу сополимеров полиуретанимидов, изготовлению композиционных материалов на их основе и исследованию их демпфирующих свойств.

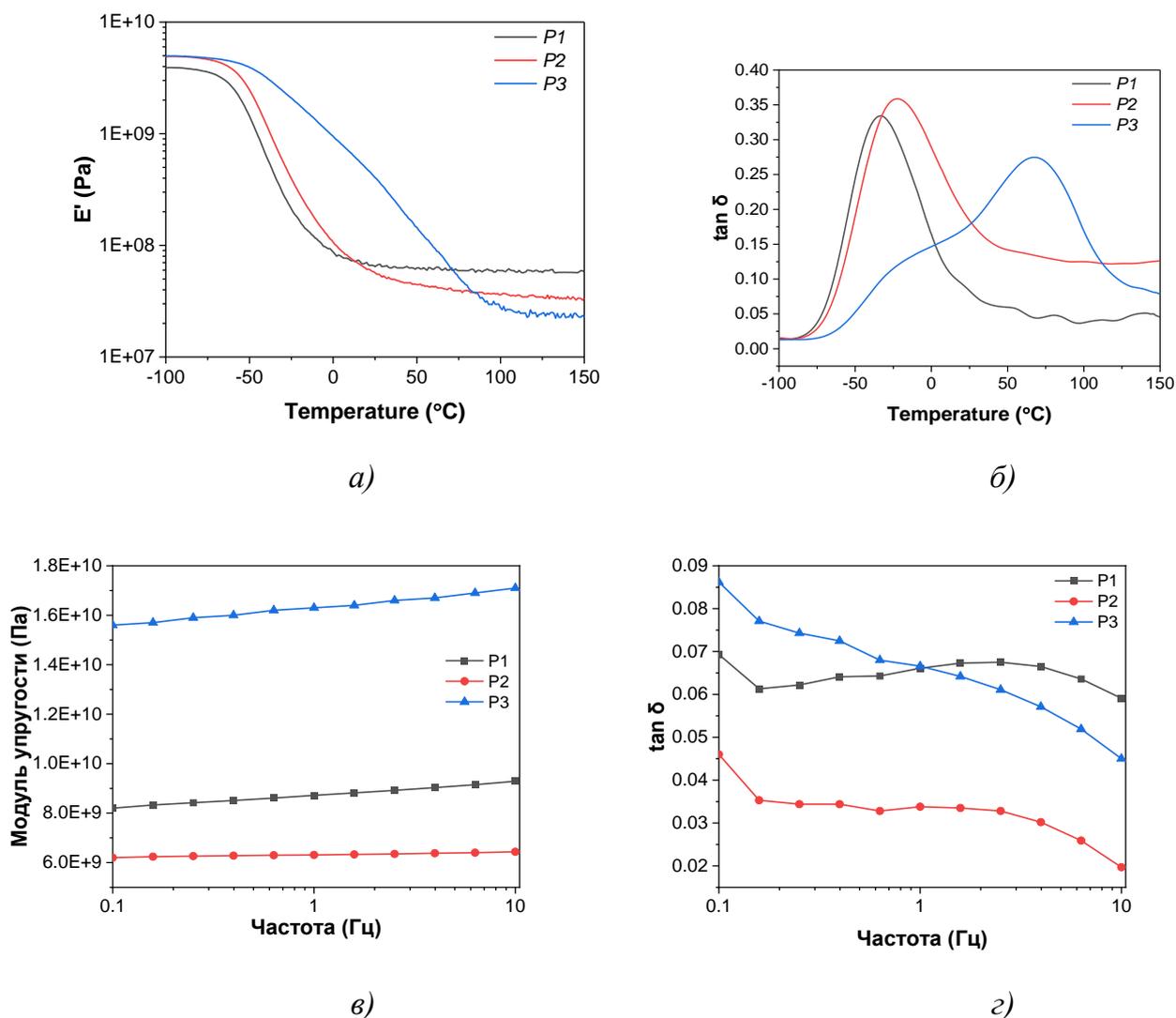
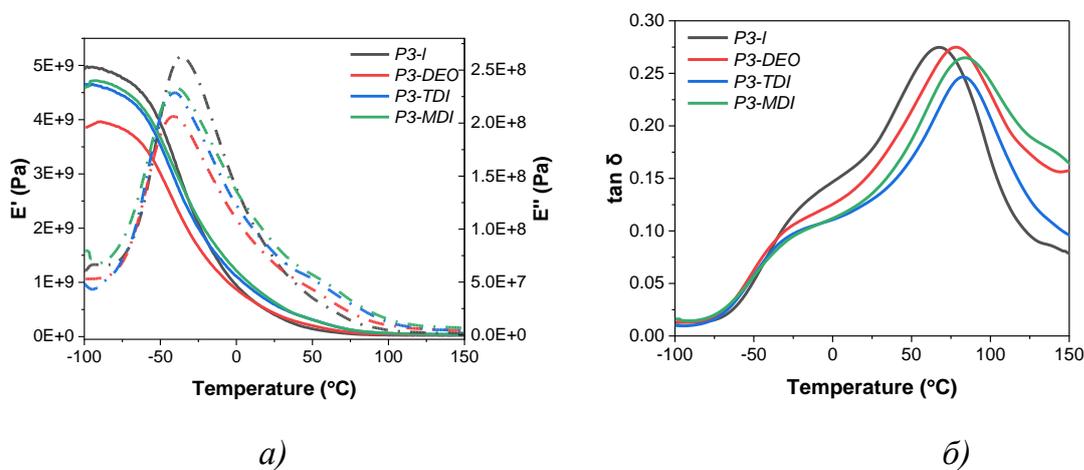


Рис. 10. Результаты динамического механического анализа не сшитых сополимеров (а-б) и МПКМ на их основе (в-з)

Материалы, одновременно обладающие высокими демпфирующими и физико-механическими свойствами, представляют большой интерес, в первую очередь, для транспортного машиностроения, так как способны обеспечивать эффективное гашение вибраций (особенно акустических) являясь при этом конструкционным элементом обшивки или рамы. Сополимеры на основе полиуретанимидов представляют собой термопластичный эластомер с высокой термостойкостью и низкой температурой стеклования, за счет чего могут применяться в широком интервале температур. При этом, за счет использования различных структурных элементов в общей схеме A_4B_1 возможно проводить изменение свойств полимера, для конкретных условий применения, с сохранением общих технологических параметров как синтеза полимера, так и производства композитов на его основе. На рис. 10 а-б представлены результаты ДМА анализа 3 синтезированных полимеров. Хорошо видно, что полимер P3 ($[R-TDI-2300-TDI-R-ODPO-R-TDI-2300-TDI-R-DABA)_4 - (R-TDI-Alt-TDI-R-ODPO-R-TDI-Alt-TDI-R-DABA)_1]_m$) имеет расширенную область стеклования, при которой значение тангенса угла механических потерь превосходит 0,1 в диапазоне температур от -33 до 120 °С. При этом, во всей области перехода полимер

демонстрирует высокоэластические свойства. Наблюдаемый эффект связан с тем, что в его структуре происходит микрофазное расслоение отдельных участков цепи (жесткие и мягкие сегменты), но при этом достигается их частичная совместимость, связанная с близкой структурой полиэфирных мономерных звеньев. Этот же эффект приводит к значительно более длительному снижению модуля упругости полимера, в процессе фазового перехода, которое продолжается до температуры порядка 80 °С.

На рис.10 в-г представлены частичные кривые ДМА, полученные при комнатной температуре, для образцов слоистых металл-полимерных композитов, на основе синтезированных полимеров. В целом, все образцы демонстрируют высокие значения модуля упругости и тангенса угла механических потерь. При этом, наибольшее значение модуля упругости (≈ 16 ГПа) демонстрирует образец на основе полимера Р3, что хорошо соотносится с результатами испытания для чистого полимера. Однако, этот же материал показывает высокую чувствительность демпфирования от частоты, так как тангенс угла заметно уменьшается с ростом частоты испытания. Наименьшую зависимость от частоты показывает образец Р1, имея при этом приемлемые значения модуля упругости (≈ 8 ГПа). Одним из методов оценки демпфирующих свойств конструкционным материалом является сравнение по значению произведения модуля упругости на тангенс угла механических потерь ($E' \cdot \tan \delta$), так как она позволят сравнивать материалы с очень отличными характеристиками. Для композитов на основе полимера Р3 это произведение составляет больше 1, а на основе полимера Р2 более 0,5, что почти на порядок превосходит аналогичное значение для стандартных конструкционных полимеров и композитов.



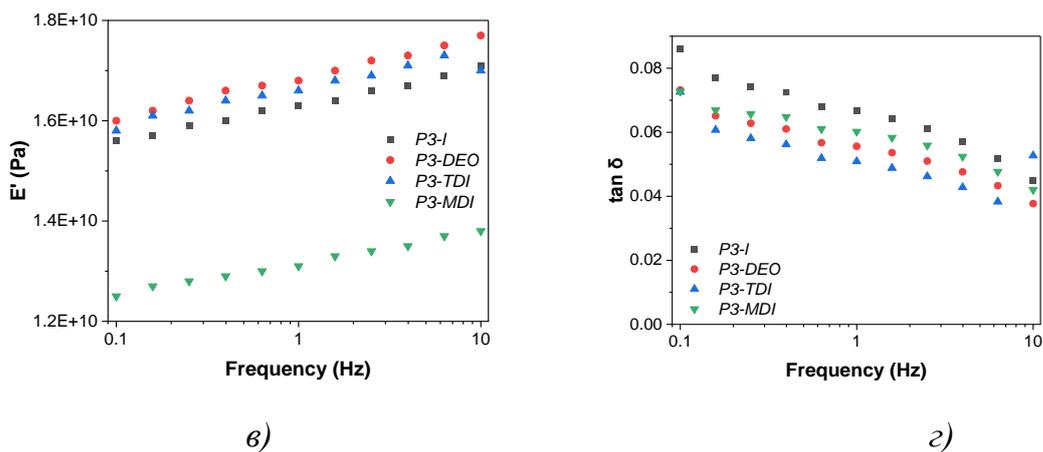


Рис. 11. Результаты динамического механического анализа сополимеров с различными сшивающими агентами (а-б) и МПКМ на их основе (в-г)

Далее была исследована возможность регулирования свойств полимера РЗ за счет использования различным сшивающих агентов, которые вводятся в состав на стадии синтеза. Все используемые сшивающие агенты незначительно снижают модуль упругости полимера в стеклообразном состоянии и не оказывают влияния на температуру начала фазового перехода. Однако *DEO* и *MDI* позволяют расширить высокотемпературную область с высоким значением $\tan \delta$ до 150°C (рис.11 а-б). При этом, образцы композиционного материала на основе частично сшитого полимера показывают незначительный рост модуля упругости для *DEO* и *TDI*, не оказывая значительного эффекта на тангенс угла механических потерь.

В результате исследования были синтезированы и исследованы новые сополимеры на основе полиуретанимидов обладающие свойствами термопластичного эластомера и высокой термостойкостью. На основе полученных полимеров была изготовлена серия слоистых металл-полимерных композиционных материалов, обладающих уникальным сочетанием высоких модуля упругости и тангенса угла механических потерь. Также были предложены и изучены методы частичной сшивки сополимеров за счет введения специальных сшивающих агентов на стадии синтеза материала, за счет которых возможно регулирование температурной области эксплуатации материала и незначительное повышение его модуля упругости.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ:

1. Проведено экспериментальное исследование влияния различных методов обработки поверхности алюминиевых сплавов (химических, электрохимических и физических) на адгезионную прочность на границе металл-полимер, а также физико-механических характеристик металл-полимерных слоистых композиционных материалов. Установлено, что при лазерной обработке металла, при величине коэффициента заполнения в 50%, практически вся поверхность металла оказывается модифицированной, в результате чего сдвиговая прочность увеличилась до максимального значения, а дальнейшее увеличение коэффициента не приводит к росту адгезии. Подобрано оптимальное значение коэффициента, позволяющее снизить временные и энергетические затраты обеспечивая максимальные значения адгезионной прочности.

2. Предложен комбинированный метод обработки поверхности металлов для повышения адгезии к полимеру, включающий химическое травление и лазерную обработку. На основе исследования изменения морфологии поверхности алюминия при обработке определено истинное значение адгезионной прочности, учитывающее микро- и макрорельеф поверхности. Установлено, что при химическом травлении или лазерной обработке значение истинной адгезионной прочности практически не изменяется (менее 10%), однако, при использовании комбинированного метода наблюдается ее значительный рост (от 25 до 30%, в зависимости от последовательности).

3. Установлено, что введение фуллереновой сажи в полимерную матрицу приводит к ухудшению ее физико-механических свойств, в том числе к снижению предела прочности и удлинения до разрушения. На основе экспериментальных данных показано, что фуллереновая сажа химически не взаимодействует с полимером, а также не приводит к изменению температуры стеклования полимера. Однако, введение наночастиц до концентрации в 1 масс.% приводит к монотонному росту адгезионной прочности. Показано, что использования нанокomпозиционных пленок в качестве адгезионного слоя в металл-полимерных слоистых композиционных материалах позволяет повысить предел прочности на 12%, и модуль упругости на 22%, при содержании наночастиц 1 масс.%. Дальнейшее увеличение концентрации фуллереновой сажи приводит к резкому снижению как адгезионной прочности, так и физико-механических характеристик композиционного материала.

4. Синтезированы и исследованы новые сложные сополимеры на основе полиуретанимидов. Показано, что за счет частичной совместимости полиэфирных микрофаз с различной молекулярной массой удается достичь совмещение областей температуры стеклования каждой из них, благодаря чему происходит значительное расширение температурной области, в которой материал обладает высокими значениями как модуля упругости, так и тангенса угла механических потерь.

5. На основе синтезированных сополимеров полиуретанимида получена серия металл-полимерных слоистых композиционных материалов. Установлены зависимости влияния типа диизоцианатов в структуре сополимера и сшивающих агентов на упругие и демпфирующие характеристики материалов. Получены материалы, обладающие уникальным сочетанием свойств, в том числе, модулем упругости до 17 ГПа, при значении тангенса угла механических потерь до 0,08.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Kobyxhno I., **Honcharenko D.**, Stolyarov O., Vaganov G., Tolochko O. The effect of fullerene soot on polymer-metal adhesion in thermoplastic fiber metal laminates // International Journal of Adhesion and Adhesives, 2024, № 103680.

2. **Goncharenko D.**, Kobyxhno I., Bobrynina E., Tolochko O. The mechanical properties improvement of thermoplastics-based fiber metal laminates // Materials Physics and Mechanics, 2021, Vol. 47, Is. 4, P. 592–599.

3. Kobyxhno I., Didenko A., **Honcharenko D.**, Vasilyeva E., Kudryavtsev V., Tolochko O. Development thermoplastic elastomer-based fiber-metal laminate for vibration damping application // Materials Today: Proceedings, 2022, Vol. 30, P. 3, P. 393-397.

4. Kobyxhno I., **Honcharenko D.**, Hongyu L., Steshenkov A., Xu J., Yadykin V. Friction and wear characteristics of UD thermoplastic tape based nanocomposites with fullerene soot // Key Engineering Materials. 2019. Vol.822. P. 215-223.

5. Kobykhno I., **Honcharenko D.**, Yadykin V., Stolyarov O., Tolochko O. Effect of introduction of fullerene soot on mechanical properties of unidirectional thermoplastic tape // MATEC Web of Conferences. 2018. Vol. 245. № 04011.

6. **Гончаренко Д.В.**, Кирьянов А.А., Кочемировская С.В. Влияние лазерной обработки поверхности алюминиевого сплава на адгезию металл-полимер // Глобальная энергия. 2022. Т. 28. Н. 3. С 65-74.