

УДК 678

А.А. Баранников¹, В.И. Постнов¹, Е.А. Вешкин¹, И.В. Старостина¹

СВЯЗЬ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛОПЛАСТИКА МАРКИ ВПС-53К С ПРОЧНОСТЬЮ КЛЕЕВОГО СОЕДИНЕНИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-40-50

На основании изучения явления смачивания и теории адгезии проведены исследования поверхности стеклопластика марки ВПС-53К до и после ее обработки плазмой атмосферного давления, являющейся одним из передовых способов подготовки поверхности под различные адгезионные процессы. Рассмотрены два метода определения свободной энергии поверхности – метод Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле и расширенный метод Fowkes. Получены значения свободной энергии поверхности и ее составляющих по двум рассматриваемым методам. Установлена связь энергетических характеристик поверхности стеклопластика марки ВПС-53К с прочностью клеевого соединения на его основе.

Ключевые слова: адгезия, краевой угол смачивания, свободная энергия поверхности, работа адгезии, стеклопластик, сопротивление отслаиванию.

А.А. Barannikov¹, V.I. Postnov¹, E.A. Veshkin¹, I.V. Starostina¹

LINK BETWEEN THE ENERGY CHARACTERISTICS OF THE SURFACE OF FIBERGLASS OF THE VPS-53K BRAND AND THE STRENGTH OF THE ADHESIVE JOINT BASED ON IT

Based on the study of the wetting phenomenon and the theory of adhesion, the surface of fiberglass of the VPS-53K brand was studied before and after its treatment with atmospheric pressure plasma, which is one of the advanced methods of surface preparation for various adhesion processes. Two methods for determining the free energy of a surface are considered – the OUN's, Wendt's, Rabel's, and Kjelbla's method and the extended Fowkes method. The values of the free energy of the surface and its components are obtained using two methods under consideration. The connection between the energy characteristics of the surface of fiberglass of the VPS-53 K brand and the strength of the adhesive joint based on it is established.

Keywords: adhesion, contact angle, free surface energy, work of adhesion, fiberglass, resistance to delamination.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

В настоящее время в самолето- и вертолетостроении появилось много новых конструктивных материалов – как металлических, так и неметаллических [1–4]. Применение конструкций из полимерных композиционных материалов (ПКМ) – одно из самых перспективных направлений при создании летательных аппаратов (ЛА), что связано с интегральностью конструкций и снижением в них доли крепежных элементов. В связи с возрастанием использования ПКМ в конструкциях ЛА [5], в частности вертолетов, распространенным методом их изготовления и соединения становится склеивание.

В работе [6] отмечено, что 70% разрушений клеевых соединений происходит в тех зонах, где наблюдается низкая адгезия поверхностей склеиваемых деталей. Известно, что явление адгезии лежит в основе образования прочного клеевого соединения между твердым телом (субстратом) и клеящим составом (адгезивом), являющимися основными компонентами адгезионного соединения и характеризующимися обратимой термодинамической работой адгезии (W_a), непосредственно указывающей на потенциальную способность материала к межфазному взаимодействию [7]. Помимо работы адгезии, важнейшей характеристикой при описании адгезионных взаимодействий «адгезив–субстрат» является свободная энергия поверхности (СЭП) на границе «твердое тело–жидкость» (γ_{SL}) [8], которая описывает энергетическое состояние твердой поверхности (субстрата) и непосредственно связана с энергией межмолекулярного взаимодействия, приводящего к сцеплению молекул в конденсированных фазах. При этом СЭП может быть критерием оценки защитных и эксплуатационных свойств ПКМ [9].

Методология определения работы адгезии и СЭП основывается на явлении смачивания, которое количественно характеризуется краевым углом смачивания θ тестовых жидкостей к исследуемой поверхности.

Известно [8, 10–19], что ПКМ по своей природе обладают низкой смачиваемостью: $\theta > 90$ градусов. Одним из способов ее улучшения являются обработка и модификация (функционализация, активация) поверхности ПКМ с использованием плазмы атмосферного давления (ПАД), в результате чего улучшается адгезия жидкого компонента к поверхности ПКМ благодаря увеличению ее СЭП. Проведенные ранее исследования показали, что ПАД повышает полярную составляющую СЭП материала, которая находится в прямой корреляции с адгезионной прочностью. При этом высокой прочности адгезионного соединения в рамках адсорбционной (молекулярной) теории адгезии достигают в тех случаях, когда адгезив и субстрат обладают полярными функциональными группами [7].

Кроме того, в работе [6] отмечено, что стеклопластик марки ВПС-53К (далее – стеклопластик) имеет низкие адгезионные свойства к клеям «холодного» отверждения. Однако после обработки поверхности стеклопластика ПАД наблюдаются уменьшение показателя краевого угла смачивания тестовых жидкостей и рост адгезионного взаимодействия поверхности стеклопластика с адгезивом (клей марки ВК-27).

Целью данной работы является установка связи энергетических характеристик поверхности стеклопластика марки ВПС-53К с прочностью клеевого соединения на его основе путем:

- исследования поверхности стеклопластика до и после обработки ПАД, основанном на изучении явления смачивания тестовыми жидкостями;
- определения СЭП и ее составляющих, так как полную информацию о явлении смачиваемости дает знание полярных (γ_{SL}^p) и дисперсионных (γ_{SL}^d) составляющих значений СЭП;
- определения работы адгезии.

Материалы и методы

В исследовании в качестве основных элементов клеевого соединения использовали следующие виды материалов: стеклопластик марки ВПС-53К (ТУ1-595-25-1496–2015); клей марки ВК-27 (ТУ1-595-14-692–2008); стеклопластик марки СТ-69Н (ТУ1-595-10-631–2001; жесткая подложка).

Стеклопластик (рис. 1) представляет собой лист толщиной $0,35 \pm 0,05$ мм и размером 450×450 мм с лицевой и тыльной сторонами, изготовленный методом прессования.



Рис. 1. Вид стеклопластика марки ВПС-53К

Лицевая сторона обладает глянцевой поверхностью, полученной в процессе изготовления стеклопластика оттиском с поверхности цулаги. Цулага представляет собой лист из нержавеющей стали толщиной 1 мм, имеющий с двух сторон глянцевую поверхность, предварительно обработанную антиадгезионной разделительной системой Freekote 770-NC. Тыльная сторона имеет шероховатую поверхность, полученную в результате снятия «жертвенного» слоя – ткани технической разделительной «Р-ТЕКС» марки Р85ПА (ТУ8388-010-30189225–2015). Эта сторона является поверхностью для формирования клеевого соединения «стеклопластик–адгезив–жесткая подложка» в серийной технологии. В данной работе исследуются обе поверхности – до и после обработки ПАД.

Перед обработкой листы стеклопластика разрезали на заготовки толщиной $0,35 \pm 0,05$ мм и размером 300×150 мм. Длинная сторона заготовки параллельна направлению армирования $[0^\circ]$ стеклопластика.

До и после проведения обработки исследовали шероховатость обеих поверхностей стеклопластика. Измерения проводили с помощью профилометра Mitutoyo SurfTest SJ-210 в направлении армирования $[0^\circ]$ стеклопластика.

Исследование смачиваемости, определение СЭП и ее составляющих, а также работы адгезии обеих поверхностей стеклопластика до и после обработки ПАД выполняли с использованием прибора автоматизированного оптического анализатора для измерения краевого угла смачивания ОСА-15ЕС, программного обеспечения (ПО) SCA 20, 21, 22 и тестовых жидкостей: дистиллированной воды (ГОСТ Р 58144–2018) – жидкость 1, глицерина (ЧДА; ГОСТ 6824–96) – жидкость 2 и Формамида (чистый для лабораторных исследований; ТУ6-09-3884–84) – жидкость 3. Исследования проводили при температуре окружающей среды 20 ± 3 °С и относительной влажности 50–55%. Для определения СЭП в работе использовали метод Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле (ОВРК) и расширенный метод Fowkes. Дозировку капель выполняли автоматизированно со скоростью 0,5 мл/с, размер капли составлял 3 мкл.

В табл. 1 представлены значения поверхностного натяжения тестовых жидкостей γ_{LV} при температуре 20 °С и компоненты, обусловленные дисперсионными (γ_{LV}^d) и полярными (γ_{LV}^p) межмолекулярными взаимодействиями в объеме жидких фаз для метода ОВРК, взятых из базы данных ПО.

Таблица 1

Поверхностное натяжение тестовых жидкостей при температуре 20 °С и компоненты, обусловленные дисперсионными и полярными межмолекулярными взаимодействиями в объеме жидких фаз для метода ОВРК

| Тестовая жидкость | γ_{LV} | γ_{LV}^d | γ_{LV}^p | Значения, взятые из |
|-------------------|---------------|-----------------|-----------------|---------------------|
| | | | | |
| 1 | 72,8 | 26 | 46,8 | Gebhardt |
| 2 | 64 | 34 | 30 | Van Oss et al. |

В табл. 2 представлены значения поверхностного натяжения тестовых жидкостей γ_{LV} при температуре 20 °С и компоненты, обусловленные дисперсионными (γ_{LV}^d), водородными (γ_{LV}^H) и другими полярными (γ_{LV}^p) межмолекулярными взаимодействиями в объеме жидких фаз для расширенного метода Fowkes.

Таблица 2

Поверхностное натяжение тестовых жидкостей при температуре 20 °С и компоненты, обусловленные дисперсионными, водородными и другими полярными межмолекулярными взаимодействиями в объеме жидких фаз для расширенного метода Fowkes

| Тестовая жидкость | γ_{LV} | γ_{LV}^d | γ_{LV}^H | γ_{LV}^p | Значения, взятые из |
|-------------------|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------|
| | мН/м | | | | |
| 1 | 72,8 | 29,1 | 42,4 | 1,3 | Chen et al. |
| 2 | 63,4 | 37,4 | 25,8 | 0,2 | |
| 3 | 58,2 | 35,1 | 21,5 | 1,6 | |

В процессе обработки заготовка располагалась таким образом, чтобы направление армирования [0°] стеклопластика совпадало с направлением движения портала раскроечного комплекса Setec Jumbo Cutter по оси X. Обработку же вели в направлении, перпендикулярном движению портала плоттера (зигзагом с шагом 2 мм), с помощью генератора плазмы атмосферного давления Monojet Standart (по режиму 14, указанному в работе [6]), установленного на раскроечном комплексе Setec Jumbo Cutter для обеспечения равномерной обработки.

После проведения обработки ПАД заготовку стеклопластика склеивали с жесткой подложкой размером 150×150×2 мм при помощи адгезива. Склеивание выполняли в прессе при удельном давлении 0,2 Па и изотермической выдержке при температуре 60±5 °С в течение 1 ч с последующим охлаждением под давлением до температуры 40 °С. Следует отметить, что микрорельеф поверхности жесткой подложки сформирован снятием «жертвенного» слоя – ткани технической разделительной марки P85ПА. Затем заготовки образцов клеевых соединений передавали на механическую обработку, где с использованием станка гидроабразивной резки Maxiem 0707 из них вырезали стандартные образцы по ГОСТ Р 57832–2017.

Прочность клеевого соединения на основе стеклопластика определяли по ГОСТ 57832–2017 на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z050 методом сопротивления отслаиванию клеевых соединений.

Результаты и обсуждение

В табл. 3. представлены результаты измерения шероховатости поверхности по показателю R_z (высоте измеряемых неровностей, определяемой по 10 основным точкам в мкм) на лицевой и тыльной сторонах стеклопластика до и после обработки ПАД.

Таблица 3

Шероховатость поверхности на лицевой и тыльной сторонах стеклопластика до и после обработки плазмой атмосферного давления (ПАД)

| Сторона поверхности | Шероховатость по показателю R_z^* , мкм | |
|---------------------|---|----------------------|
| | до обработки | после обработки |
| Лицевая | 0,94–1,30 1,12 | 1,70–2,30 2,00 |
| Тыльная | 45,56–55,00 50,28 | 52,90–55,50 54,20 |

* В числителе – минимальные и максимальные значения, в знаменателе – средние.

Видно, что шероховатость поверхности после обработки ПАД увеличивается на обеих сторонах стеклопластика. При этом наблюдается большой разброс значений шероховатости поверхности как на образцах до обработки, так и на образцах, прошедших обработку. Разница в шероховатости поверхностей, в сравнении с шероховатостью до и после обработки ПАД, составила ~ 1 мкм на лицевой стороне и ~ 4 мкм – на тыльной. Такое изменение шероховатости, возможно, заключается в самом процессе обработки. Согласно работе [12], в процессе обработки ПАД поверхности стеклопластика происходят одновременно ее очистка, травление и функционализация (активация). За счет ионной бомбардировки поверхность очищается физически, при этом увеличивается ее шероховатость с 5 до 30 мкм, что подтверждается результатами, полученными в работах [6, 11–20]. Следует отметить, что структура поверхности стеклопластика, получаемая в процессе совместного формования двух внешних слоев стеклоткани марки Т-64(ВМП)-78 [21, 22], направление основы которых совпадает с направлением армирования $[0^\circ]$ стеклопластика, и внутреннего слоя – клевого препрега марки КМКС-2МР.120.РВМПН.30 на основе стеклоровинга РВМПН-10-600, клевого связующего марки ВСК-14-2МР на эпоксидной основе [23, 24], направление основы которого перпендикулярно направлению армирования $[0^\circ]$, также может оказывать воздействие на изменение шероховатости. Предполагается, что основное воздействие оказывает поверхностная структура стеклоткани марки Т-64(ВМП)-78, что подтверждается измерением шероховатости тыльной поверхности стеклопластика как в направлении его армирования $[0^\circ]$, так и в перпендикулярном направлении [6]. Косвенно это подтверждает форма отпечатка капли тестовой жидкости 2, нанесенной на обработанную поверхность ПАД (рис. 2). Отпечаток имеет выраженную эллипсовидную форму. Направление большой полуоси совпадает с направлением армирования $[0^\circ]$ стеклопластика. Длина большой полуоси составляет 8 мм, малой полуоси 6 мм.

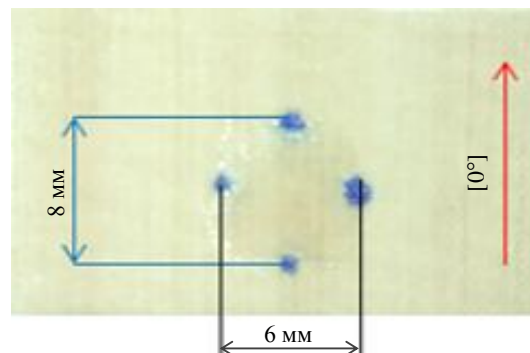


Рис. 2. Вид отпечатка капли тестовой жидкости 2, нанесенной на обработанную плазмой атмосферного давления поверхность

Схожая картина наблюдается и на лицевой стороне стеклопластика. Полученные результаты впоследствии, как покажут результаты измерения краевого угла смачивания, оказывают влияние на определение СЭП и работы адгезии.

В табл. 4 представлены результаты измерений краевого угла смачивания тестовых жидкостей на поверхности стеклопластика до и после обработки ПАД.

Как видно из результатов измерений, шероховатость изменяет равновесный краевой угол смачивания на поверхности стеклопластика до обработки ПАД, в результате чего повышается кажущаяся смачиваемость, что соответствует теории, основанной на анализе уравнения Венцеля–Дерягина. На поверхности стеклопластика после обработки ПАД данный эффект усиливается за счет активации его поверхности. При этом следует отметить, что анализ кинетических кривых смачивания до обработки поверхности стеклопластика ПАД, получаемых в процессе измерений, выявил следующее: размеры

капель жидкостей 2 и 3 на исследуемых поверхностях демонстрируют относительно стабильное поведение по истечении первых двух минут после их нанесения (рис. 3).

Таблица 4

Краевой угол смачивания тестовых жидкостей на поверхности стеклопластика до и после обработки плазмой атмосферного давления (ПАД)

| Тестовая жидкость | Краевой угол смачивания*, градус | | | |
|-------------------|----------------------------------|--------------------|--------------------|-----------------|
| | на лицевой стороне | | на тыльной стороне | |
| | до обработки | после обработки | до обработки | после обработки |
| 1 | $\frac{78-94}{86}$ | $\frac{21-24}{22}$ | $\frac{74-90}{82}$ | 0 |
| 2 | $\frac{73-77}{75}$ | $\frac{16-18}{17}$ | $\frac{71-74}{72}$ | 0 |
| 3 | $\frac{66-75}{70}$ | $\frac{24-26}{25}$ | $\frac{59-71}{65}$ | 0 |

* В числителе – минимальные и максимальные значения, в знаменателе – средние.

Тестовая жидкость 1 продемонстрировала довольно устойчивые значения сразу после нанесения ее на поверхность, однако одновременно с этим происходит уменьшение капли в размере – предположительно из-за ее испарения (рис. 3). Поэтому краевой угол смачивания θ измеряли сразу после нанесения, как это рекомендует стандарт DIN 55660-2:2011. Измерение краевого угла смачивания θ для жидкостей 2 и 3 в дальнейшем проводили по истечении 2 мин после нанесения, что также подтверждается результатами исследований в работе [8].

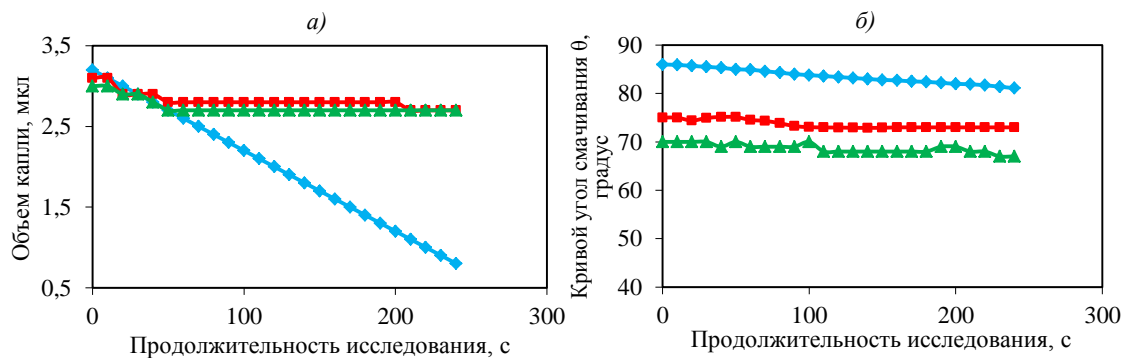


Рис. 3. Кинетические кривые смачивания до обработки плазмой атмосферного давления поверхности стеклопластика жидкостями: 1 (◆), 2 (■) и 3 (▲)

В табл. 5 показаны результаты определения СЭП и ее составляющих по данным, представленным в табл. 1 и 4 (коэффициент корреляции составил 1). Расчет проводили на основе метода ОВРК: для его выполнения требуются как минимум две тестовые жидкости с известным поверхностным натяжением и компонентами, обусловленными дисперсионными и полярными межмолекулярными взаимодействиями в объеме жидких фаз [25].

Таблица 5

Свободная энергия поверхности (СЭП) и ее составляющие для метода ОВРК

| Сторона поверхности | Состояние поверхности | Значения СЭП, мН/м | | |
|---------------------|-----------------------|--------------------|-----------------|-----------------|
| | | γ_{sv} | γ_{sv}^d | γ_{sv}^p |
| Лицевая | До обработки ПАД | 25,95 | 17,21 | 8,74 |
| | После обработки ПАД | 73,04 | 8,78 | 64,26 |
| Тыльная | До обработки ПАД | 30,25 | 24,7 | 5,56 |
| | После обработки ПАД | 78,02 | 10,68 | 67,34 |

В табл. 6 показаны результаты определения работы адгезии по данным, представленным в табл. 1 и 5.

Таблица 6

| Сторона поверхности | Адгезия для метода ОВРК | |
|---------------------|--|---------------------|
| | Адгезия, мН/м, при состоянии поверхности | |
| | до обработки ПАД | после обработки ПАД |
| Лицевая | 81,75 | 131,1 |
| Тыльная | 83,35 | 136,8 |

В табл. 7 показаны результаты определения СЭП и ее составляющих по данным, представленным в табл. 2 и 4 (коэффициент корреляции до обработки ПАД поверхности составил 1, после обработки 0,99). Расчет проводили на основе расширенного метода Fowkes: для его выполнения требуется как минимум три тестовые жидкости с известным поверхностным натяжением и компонентами, обусловленными дисперсионными, водородными и другими полярными межмолекулярными взаимодействиями в объеме жидких фаз. Данный метод рекомендуется [25] для исследований поверхностей, обработанных различными видами плазменной обработки и коронным разрядом.

Таблица 7

Свободная энергия поверхности (СЭП) и ее составляющие для расширенного метода Fowkes

| Сторона поверхности | Состояние поверхности | Значения СЭП, мН/м | | | |
|---------------------|-----------------------|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | γ_{sv} | γ_{sv}^d | γ_{sv}^H | γ_{sv}^P |
| Лицевая | До обработки ПАД | 26,83 | 18,29 | 6,69 | 1,84 |
| | После обработки ПАД | 78,34 | 9,3 | 69,03 | 0 |
| Тыльная | До обработки ПАД | 34,46 | 27,69 | 2,75 | 4,03 |
| | После обработки ПАД | 83,09 | 11,3 | 71,79 | 0 |

В табл. 8 представлены результаты определения работы адгезии по результатам, полученным в табл. 2 и 7.

Таблица 8

Адгезия для расширенного метода Fowkes

| Сторона поверхности | Адгезия, мН/м, при состоянии поверхности | |
|---------------------|--|---------------------|
| | до обработки ПАД | после обработки ПАД |
| Лицевая | 81,4 | 129,13 |
| Тыльная | 88,9 | 134,5 |

Поверхность стеклопластика до ее обработки ПАД – гидрофильная, что подтверждается результатами, представленными в табл. 4. Согласно теории адгезии, гидрофильность характеризуется высокой смачиваемостью. Смачивание твердой поверхности жидкостью соблюдается в случае выполнения следующего условия, градус: $0 < \theta < 90$. Однако данные, представленные в табл. 5 и 7, указывают на то, что смачиваемость поверхности стеклопластика недостаточная и характеризуется гидрофобностью. О гидрофобности поверхности свидетельствует и показатель дисперсионной составляющей СЭП: чем он выше, тем более гидрофобной становится поверхность. Как видно из результатов исследований поверхности стеклопластика до ее обработки ПАД, дисперсионная составляющая СЭП значительно преобладает над ее полярной составляющей.

Воздействие на поверхность ПАД положительно сказывается на увеличении СЭП. Из данных, представленных в табл. 5, видно, что СЭП лицевой стороны стеклопластика после обработки ее ПАД увеличилась в ~2,8 раза по сравнению с исходными значениями.

На тыльной стороне стеклопластика после ее обработки ПАД СЭП увеличилась в ~2,6 раза по сравнению с исходными результатами.

Сравнивая между собой полученные результаты СЭП лицевой и тыльной сторон стеклопластика, можно отметить, что СЭП тыльной стороны стеклопластика больше в ~1,1 раза. При этом значения дисперсионной составляющей СЭП у тыльной стороны также высокие, что, возможно, связано с влиянием повышенной шероховатости поверхности.

После обработки лицевой поверхности стеклопластика ПАД полярная составляющая СЭП возрастает в ~7,4 раза, после обработки тыльной стороны стеклопластика – в ~11,5 раза, по сравнению с исходными значениями (табл. 5). Одновременно наблюдается уменьшение дисперсионных составляющих СЭП. При этом значения дисперсионной и полярной составляющих СЭП тыльной стороны стеклопластика больше, чем лицевой.

Данные, представленные в табл. 6, могут указывать на увеличение работы адгезии в 1,6 раза после обработки ПАД обеих сторон стеклопластика.

Кроме того, результаты, показанные в табл. 7 и 8, имеют похожие значения. Однако полярная составляющая СЭП по расширенному методу Fowkes, в отличие от метода ОВРК, состоит из двух составляющих – водородных и других полярных межмолекулярных взаимодействий. Водородные межмолекулярные взаимодействия обладают более высокой энергией связи по сравнению с дисперсионными и диполь-дипольными взаимодействиями, и смачиваемость в значительной степени будет зависеть от способности поверхности образовывать водородные межмолекулярные взаимодействия [26]. В этой связи следует отметить: в результате обработки лицевой и тыльной поверхностей стеклопластика ПАД наблюдается значительный рост водородных межмолекулярных взаимодействий.

В табл. 9 представлены результаты механических испытаний клеевых соединений «стеклопластик–клей ВК-27–жесткая подложка» по ГОСТ Р 57832–2017. На рис. 4 показан вид образцов после механического испытания до и после обработки ПАД.

Таблица 9

**Сопротивление отслаиванию клеевых соединений
«стеклопластик–клей ВК-27–жесткая подложка» до и после обработки
плазмой атмосферного давления (ПАД)**

| Сторона поверхности | Сопротивление отслаиванию*, Н/мм | |
|---------------------|----------------------------------|--------------------------|
| | до обработки ПАД | после обработки ПАД |
| Лицевая | $\frac{0,3-0,9}{0,6}$ | $\frac{1,69-2,01}{1,85}$ |
| Тыльная | $\frac{0,04-0,06}{0,05}$ | $\frac{1,63-2,07}{1,81}$ |

* В числителе – минимальные и максимальные значения, в знаменателе – средние.

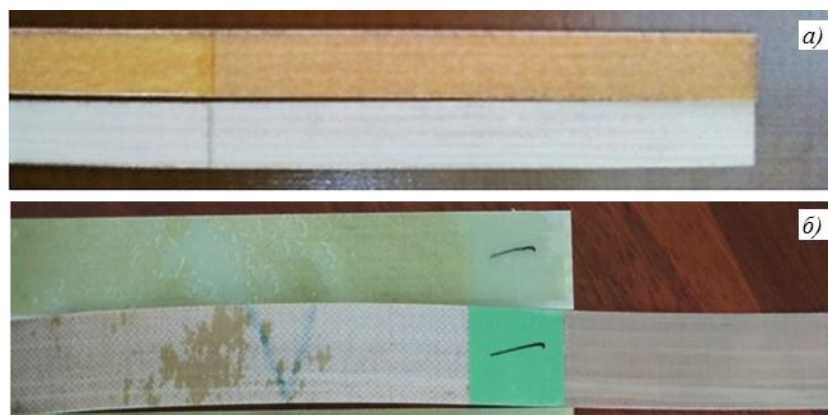


Рис. 4. Вид образцов после механического испытания до (а) и после (б) обработки ПАД

Из данных, представленных в табл. 9, видно, что сопротивление отслаиванию клеевого соединения «стеклопластик–клей ВК-27–жесткая подложка» возросло после обработки ПАД поверхности лицевой стороны в ~ 3 раза, тыльной стороны – в ~ 36 раз. Это можно объяснить следующим образом. Из теории адгезии известно, что сила межмолекулярного взаимодействия между каплей (и, как следствие, адгезива) и твердой поверхностью напрямую зависит от соотношения полярной и дисперсионной частей СЭП и поверхностного натяжения: чем сильнее совпадение, тем больше возможность межмолекулярных взаимодействий между двумя фазами и лучше смачиваемость и адгезия. Наглядно это демонстрируется на рис. 5 [3] (σ_1 – поверхностное натяжение адгезива; σ_1^d – дисперсионная составляющая поверхностного натяжения адгезива; σ_1^p – полярная составляющая поверхностного натяжения адгезива; σ_2 – СЭП стеклопластика; σ_2^d – дисперсионная составляющая СЭП стеклопластика; σ_2^p – полярная составляющая СЭП стеклопластика).

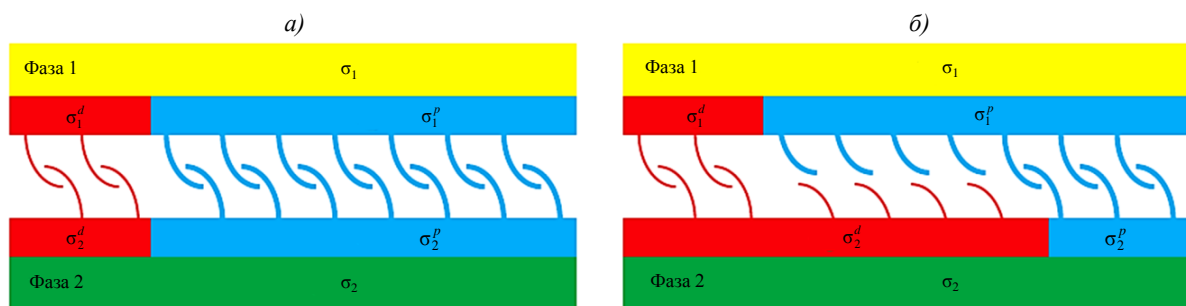


Рис. 5. Межмолекулярные взаимодействия – прочное (а) и непрочное (б) – между двумя фазами

В связи с этим можно предположить, что низкая прочность клеевых соединений на основе стеклопластика с необработанной поверхностью ПАД (табл. 9) объясняется схемой, представленной на рис. 5, б, где в качестве фазы 1 выступает адгезив, а в качестве фазы 2 – стеклопластик, что также наглядно демонстрирует характер разрушения образцов (рис. 4, а) после механического испытания по ГОСТ Р 57832–2017 – адгезионный по адгезиву.

Повышенная прочность клеевых соединений на основе стеклопластика с обработанной поверхностью ПАД (табл. 9) объясняется схемой, представленной на рис. 5, а, где в качестве фазы 1 выступает адгезив, а в качестве фазы 2 – стеклопластик, что также наглядно демонстрирует характер разрушения образцов (рис. 4, б) после механического испытания по ГОСТ Р 57832–2017 – смешанный (как адгезионный, так и когезионный).

Результаты, представленные в табл. 6 и 8, коррелируют с результатами, представленными в табл. 9, а именно – в увеличении усилия разделения контактирующих фаз (капля тестовой жидкости и поверхности стеклопластика) и прочности клеевых соединений.

Заключения

Проведено исследование поверхности стеклопластика с его лицевой и тыльной сторон до и после обработки ПАД. Результаты исследования показали, что обработка поверхности стеклопластика ПАД уменьшает значение краевого угла смачивания, что улучшает смачиваемость поверхности. Одновременно с этим увеличивается шероховатость поверхности стеклопластика, что обусловлено самим процессом обработки. Отмечено также, что шероховатость оказывает влияние на уменьшение краевого угла смачивания и на увеличение показателя СЭП лицевой и тыльной сторон стеклопластика.

Определены СЭП стеклопластика с лицевой и тыльной сторон и ее составляющие до и после обработки поверхности стеклопластика ПАД. Установлено, что после обработки ПАД СЭП увеличивается как на лицевой стороне стеклопластика, так и на тыльной. При этом СЭП на тыльной стороне больше, чем на лицевой. Это обусловлено ее высокой шероховатостью. Наблюдается также значительное увеличение полярной составляющей, характеризующей активность поверхности в процессе склеивания. Используемые в определении СЭП и ее составляющих метод ОВРК и расширенный метод Fowkes дают схожие результаты.

Определена работа адгезии как до, так и после обработки ПАД поверхности стеклопластика. Установлено, что после обработки наблюдается значительное увеличение данного показателя. Следует отметить, что рост значения работы адгезии коррелирует с ростом сопротивления отслаиванию клеевого соединения «стеклопластик–клей ВК-27–жесткая подложка».

Таким образом, установлена связь энергетических характеристик поверхности стеклопластика марки ВПС-53К с прочностью клеевого соединения на его основе.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект & Технологии. 2016. №2. С. 41–46.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Подживотов Н.Ю., Каблов Е.Н., Антипов В.В., Ерасов В.С. и др. Слоистые металлополимерные материалы в элементах конструкции воздушных судов // Перспективные материалы. 2016. №10. С. 5–19.
4. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
5. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
6. Баранников А.А., Постнов В.И., Вешкин Е.А., Стрельников С.В. О роли подготовки поверхности стеклопластика под склеивание // Клеи. Герметики. Технологии. 2019. №6. С. 19–27.
7. Богданова Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. 68 с.
8. Краус Э. Повышение прочности клеевых соединений полимерных материалов путем лазерной и плазменной обработки поверхности: дис. ... канд. техн. наук. Казань: КНИТУ, 2017. 184 с.
9. Данченко Ю.М. Регулирование свободной поверхностной энергии эпоксидных полимерных материалов с использованием минеральных наполнителей // Полимерные материалы и технологии. 2017. Т. 3. №2. С. 56–63.
10. Лангер М., Отто Д. Методы исследования поверхностных характеристик полимеров после плазменной обработки. Сравнительный анализ // Анализ и контроль: технологии, приборы, решения. 2018. №2 (39). С. 2–7.
11. Williams T.S., Yu H., Hicks R.F. Atmospheric pressure plasma activation of polymers and composites for adhesive bonding: a Critical Review // Reviews of Adhesion and Adhesives. 2013. Vol. 1. No. 1. P. 46–87. DOI: 10.7569/RAA.2013.097302.
12. Serrano J.S. Surface modifications of composite materials by atmospheric pressure plasma treatment: PhD thesis. Madrid: Universidad Rey Juan Carlos, 2011. 302 p. URL: https://ciencia.urjc.es/bitstream/10115/11379/1/Thesis_June%202011%20JSS-SLU-AUF_v5.pdf (дата обращения: 15.05.2020).

13. Gleich H. Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Adhäsionsvermögen von Polymerwerkstoffen am Beispiel von PP und PBT und deren Beeinflussung durch die Niederdruck-Plasmatechnologie: dis. Universtät Duisburg-Essen, 2004. 103 p. URL: https://duepublico2.uni-due.de/servlets/MCRFileNodeServlet/duepublico_derivate_00005593/gleichdiss.pdf (дата обращения: 15.05.2020).
14. Rodríguez B.N. Pre-Treatment for adhesive bonding of aerospace composite components: PhM thesis. London: Brunel University, 2016. 133 p. URL: <https://bura.brunel.ac.uk/bitstream/2438/14669/1/FulltextThesis.pdf> (дата обращения: 15.05.2020).
15. Al-Maliki H.L.R. Adhesive and tribological behaviour of cold atmospheric plasma-treated polymer surfaces: PhD Dissertation. Gödöllő: Szent István University, 2018. 115 p. URL: https://szie.hu/sites/default/files/hayder_lateef_dissertation.pdf (дата обращения: 15.05.2020).
16. Lisco F., Shaw A., Wright A. et al. Atmospheric-pressure plasma surface activation for solution processed photovoltaic devices // *Solar Energy*. 2017. Vol. 146. P. 287–297.
17. Kostova K.G., Nishimea T.M.C., Castroa A.H.R., Tothb A., Hein L.R.O. Surface modification of polymeric materials by cold atmospheric plasma jet // *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 314. P. 367–375.
18. Akiyama H., Hasegawa K., Sekigawa T., Yamazaki N. Atmospheric pressure plasma treatment for composites bonding // *Mitsubishi Heavy Industries Technical Review*. 2018. Vol. 55. No. 2. P. 1–5.
19. Lucchetta G. Experimental analysis of atmospheric plasma treatment and resin optimization for adhesive bonding of carbon fiber/epoxy composites. URL: http://tesi.cab.unipd.it/48832/1/Tesi_ANTONELLO_Julien.pdf (дата обращения: 15.05.2020).
20. Баранников А.А., Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенчев В.В. Структурные исследования клеевых соединений листов стеклопластика ВПС-53К, обработанных плазмой атмосферного давления // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2020. №3. С. 27–33. DOI: 10.31044/1813-7008-2020-0-3-27-33.
21. Постнов В.И., Плетинь И.И., Вешкин Е.А., Старостина И.В., Стрельников С.В. Технологические особенности производства тонколистовых обшивок лопастей вертолета из конструкционного стеклопластика ВПС-53К // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2016. Т. 18. №4 (3). С. 186–188.
22. Дементьева Л.А., Сереженков А.А., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е. Клеевые препреги и слоистые материалы на их основе // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №2. С. 19–21.
23. Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Петрова А.П., Аниховская Л.И. Клеящие материалы в конструкции лопастей вертолетов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн*. 2016. №7 (43). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.05.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-7-7.
24. Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Мельников Д.А., Беседнов К.Л., Павлюк Б.Ф. Исследование свойств отвержденных клеевых связующих // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн*. 2017. №10 (58). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-10-6-6.
25. Operating manual OCA 15EC: Version 1.0; English; Valid as of firmware version 10.27, and SCA software version 4.4.1 Build 1046. Data Physics Instruments GmbH. URL: <https://vdocuments.site/manual-sca20-u.html> (дата обращения: 15.05.2020).
26. Thomsen F. Practical Contact Angle Measurement (5). Custom – made models: from contact angle to surface free energy: KRUSS Technical Note TN315e. P. 1–6. URL: https://warwick.ac.uk/fac/cross_fac/sciencecity/programmes/internal/themes/am2/booking/dropsha peanalyser/practical_contact_angle_measurement_5.pdf (дата обращения: 15.06.2020).