

Голотенко С. Фізико-механічні властивості захисних полімеркомпозитних покриттів, наповнених дисперсними наповнювачами, що підлягали обробці зовнішніми фізичними полями / Голотенко С. // Вісник ТНТУ. — 2010. — Том 15. — № 3. — С. 23-29. — (механіка та матеріалознавство).

УДК 667.64:678.026

С. Голотенко, канд. техн. наук

Тернопільський національний педагогічний університет  
імені Володимира Гнатюка

## ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗАХИСНИХ ПОЛІМЕРКОМПОЗИТНИХ ПОКРИТТІВ, НАПОВНЕНИХ ДИСПЕРСНИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ, ЩО ПІДЛЯГАЛИ ОБРОБЦІ ЗОВНІШНІМИ ФІЗИЧНИМИ ПОЛЯМИ

*Резюме.* Проаналізовано і досліджено вплив зовнішніх фізичних полів на фізико-механічні властивості захисних полімеркомпозитних покриттів, наповнених дисперсними наповнювачами. Встановлено, що на властивості захисних покриттів суттєво впливає природа наповнювача і дія зовнішніх полів. Розроблено й висвітлено режими та час обробки захисних покриттів зовнішніми фізичними полями для підвищення їх фізико-механічних властивостей.

*Ключові слова:* епоксидна матриця, полімеркомпозит, захисне покриття, зовнішні фізичні поля, наповнювач.

S. Golotenko

## PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF PROTECTIVE POLYMER COMPOSITE COATINGS PROCESSED BY EXTERNAL PHYSICAL FIELDS AND FILLED WITH DISPERSE FILLERS

*The summary.* The influence of external physical fields on physical and mechanical properties of protective polymer composite coatings filled with disperse fillers are analyzed. Established that the properties of protective coatings depends essentially by the nature of filler and action of external fields. Developed the conditions and the processing of protective coatings with external physical fields for increasing physical and mechanical properties.

*Key words:* epoxy matrix, polymer composite, protective coating, external physical fields, filler.

**Постановка проблеми.** Одними із основних характеристик захисних полімеркомпозитних покриттів є фізико-механічні та експлуатаційні властивості композитних матеріалів, які характеризуються гетерогенною структурою. Поєднуючи індивідуальні властивості компонентів, захисні покриття можуть володіти комплексом властивостей, яких не має жоден з окремо взятих компонентів [1]. Особливість формування та ефективність використання захисних полімеркомпозитних покриттів на основі епоксидних смол у різних галузях промисловості полягає у тому, що необхідний такий підбір дисперсних наповнювачів і режимів обробки, який би задовольняв їх умови експлуатації. У роботі показано, що одним із способів отримання захисних покриттів із заданими фізико-механічними властивостями є їх обробка зовнішніми фізичними полями.

Дослідження фізико-механічних властивостей полімеркомпозитних захисних покриттів є складним завданням унаслідок багатofакторності такого процесу (абразивне зношування, зовнішнє середовище, температура експлуатації, вібрація, ерозія) [2]. З метою забезпечення високих механічних властивостей необхідний раціональний підбір складу і структури композитних покриттів.

Різноманітність методів регулювання структури полімеркомпозитних покриттів дозволяє покращити їх характеристики за рахунок уведення в матрицю зародків

структурування, обробки композицій зовнішніми фізичними полями. Обробка зовнішніми фізичними полями у процесі формування покриттів підвищує їх характеристики за рахунок регулювання параметрів надмолекулярної структури полімеру й орієнтованого розподілу часток наповнювача на межі розподілу основа – покриття [3].

У роботі досліджено вплив обробки ультразвуком (УЗ) і високочастотним електромагнітним полем (ВЧЕМП), а також дію надвисоких частот (НВЧ) на процес структурування та фізико-механічні властивості захисних покриттів на основі епоксидних смол. Крім того, досліджено комплексний вплив зовнішніх фізичних полів на їх властивості. З метою дослідження впливу зовнішніх фізичних полів обробці піддавались як окремі компоненти, так і композиція в цілому.

**Мета роботи.** Дослідити вплив природи дисперсного наповнювача і дії зовнішніх фізичних полів на фізико-механічні властивості захисних епоксикомпозитних покриттів.

**Матеріали та методика досліджень.** При формуванні полімерної матриці за основу вибрали низькомолекулярні (епіхлоргідринові) епоксиднодіанові смоли ЕД-16 і ЕД-20 (ГОСТ 10678-76, 10584-84) із умістом епоксидних груп (%) 16,0...18,0; 19...22,0 і молекулярною масою 480-640, 390-430 відповідно, що відзначаються високими адгезійними, теплофізичними, міцнісними властивостями, а також можливістю твердіння при різних температурах залежно від типу твердника. Як пластифікатор використано полієфір марки ПЕ-220, а твердник – поліетиленполіамін (ПЕПА). При використанні дисперсних наповнювачів урахували їх природу, фізико-механічні властивості та собівартість. У роботі досліджували вплив наповнювачів діа- (карбід бору –  $B_4C$ ), пара- (карбідооксидна кераміка –  $TiC-Al_2O_3$ ) і феромагнітної (металовуглецева композиція – МВК) природи на фізико-механічні властивості захисних покриттів. Уміст наповнювачів змінювали у межах від 10 до 100 мас.ч. на 100 мас.ч. матриці

Вплив ультразвукових коливань на властивості наповнених композицій досліджували на ультразвуковій установці при частоті коливань 22 кГц, амплітуді коливань 10-40 мкм і часі обробки до 5 хв.

При дослідженні впливу високочастотного електромагнітного поля на властивості епоксидних матеріалів проводили обробку полімерних композицій змінним магнітним полем на розробленій установці. Напруженість магнітного поля пропорційна силі струму в обмотках соленоїду і становила 100 А/м. Частоту змінного магнітного поля регулювали за допомогою паралельно з'єднаних конденсаторів у межах 5...100 МГц. Час обробки композиції – до 5 хв.

Дослідження впливу надвисоких частот на властивості полімеркомпозитних матеріалів проводили згідно з розробленою методикою на установці, до комплексу якої входять генератор коливачої частоти (ГКЧ) і вимірювач (КСВн). Діапазон обробки – 3,2 – 8,3 ГГц.

Критерієм оцінювання впливу зовнішніх фізичних полів на фізико-механічні властивості полімеркомпозитних матеріалів вибрано адгезійну міцність, руйнівне напруження при згині, ударну в'язкість і залишкові напруження.

**Результати досліджень.** Досліджуючи вплив зовнішніх фізичних полів на фізико-механічні властивості захисних полімеркомпозитних покриттів, дослідили вплив окремих видів обробки та їх комплексну дію.

При дослідженні впливу ультразвукової обробки на процеси полімеризації і фізико-механічні властивості композитів на основі епоксидних смол з метою підвищення адгезійно-міцнісних властивостей захисних покриттів встановлено, що збільшення амплітуди коливань концентратора з 10 до 20 мкм скорочує час обробки композицій ультразвуком з 5 до 2 хв (рис. 1). Можна стверджувати, що для досягнення

оптимальних адгезійно-міцнісних властивостей покриттів зі збільшенням амплітуди коливань концентратора необхідно скорочувати час дії ультразвуку.

Встановлено, що найбільшу адгезійну міцність мають епоксидні композиції, оброблені при амплітуді коливань концентратора 15...20 мкм протягом 2 хв. (рис. 1). Позаяк вплив амплітуди коливань і часу обробки на адгезійні властивості мають екстремальний характер, то збільшення часу обробки призводить до зменшення адгезійно-міцнісних властивостей, що пояснюється частковим зшиванням в'язучого у процесі обробки. Це у свою чергу викликає підвищення в'язкості композиції і зниження змочуваності субстрату.

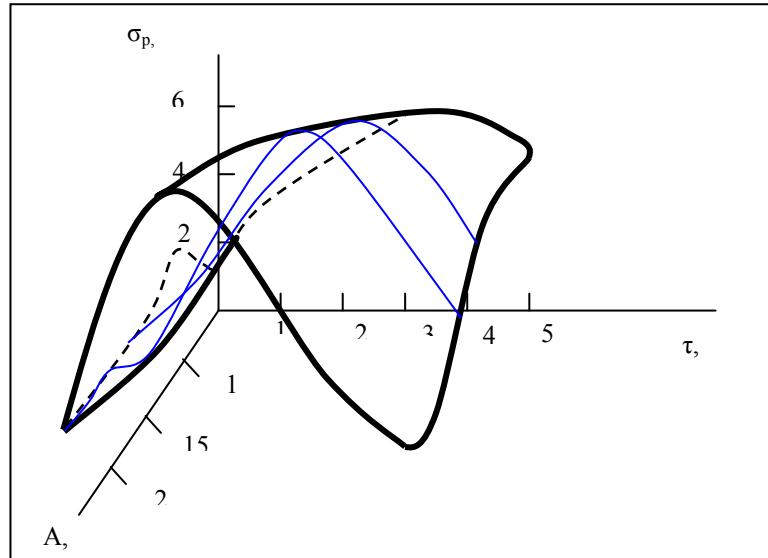


Рис. 1. Залежність адгезійної міцності епоксидної композиції від амплітуди коливань і тривалості ультразвукової обробки ( $f=22$  кГц)

Результати досліджень свідчать, що УЗ обробка сприяє покращенню фізико-механічних властивостей полімеркомпозиту. Адгезійна міцність при розтягу і зсуві (рис. 2) збільшується на 25 і 30% відповідно, ударна в'язкість – на 50%. Підвищення зазначених показників пояснюється покращенням когезійних характеристик епоксикомпозитів.

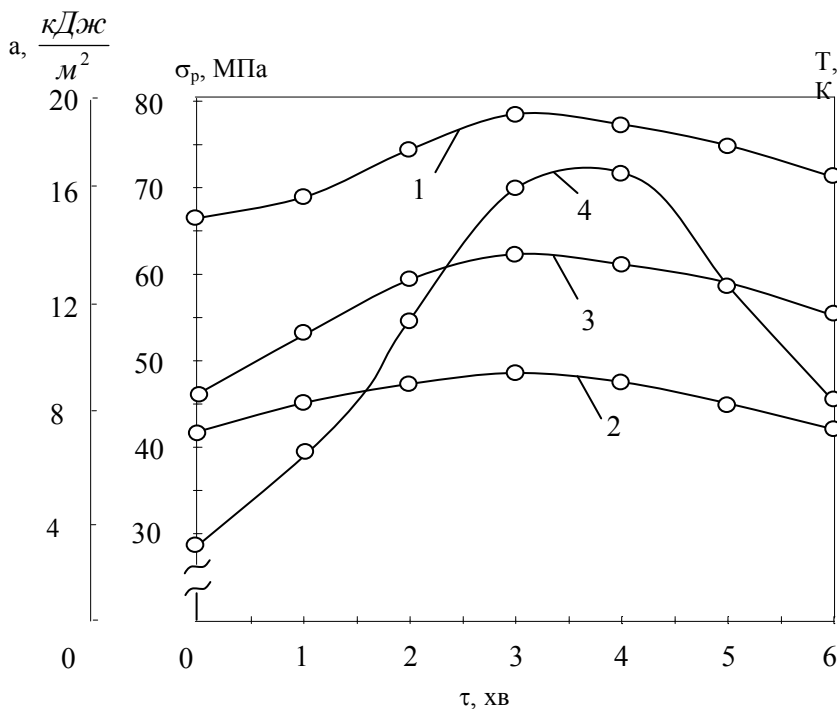


Рис. 2. Залежність руйнівних напружень при відриві (1) і зсуві (2), ударній в'язкості (3) і теплостійкості (4) від тривалості УЗ обробки

Дані досліджень свідчать про наявність реакційноздатних груп епоксидного олігомеру і твердника у полімерній композиції. Їх наявність зумовлена нерівномірністю розподілу молекул твердника у полімеризованій композиції, а також утворенням гетерогенної фази при формуванні просторової сітки за рахунок нерівномірного розподілу молекул твердника через високу в'язкість олігомеру. Ультразвукова обробка композицій сприяє інтенсивному суміщенню компонентів, рівномірному розподілу в об'ємі, підвищенню швидкості й ступеня зшивання.

Встановлено, що в результаті УЗ обробки час полімеризації і температура термообробки скорочуються на 20 і 30% порівняно з необробленими композиціями за однакових умов. Також встановлено, що при УЗ обробці відбувається дегазація композиції, що сприяє покращенню якості матеріалу покриття, особливо при використанні високонаповнених систем із великим умістом газових включень. Використання вакуумної дегазації є недоцільним, тому що композиції, полімеризовані поліетиленполіаміном, мають невелику життєздатність, а час полімеризації збільшується у 2 рази порівняно з УЗ обробкою.

Результати досліджень свідчать (рис. 3), що міцність при розтягу й ударна в'язкість композицій, оброблених ультразвуком, у середньому на 10% вищі, ніж аналогічні композиції, одержані механічним змішуванням. Підвищення механічних властивостей пояснюється: по-перше, здатністю поверхні наповнювача сорбувати низькомолекулярні речовини; по-друге, механохімічними процесами, які проходять під дією ультразвуку, а також збільшенням площі поверхні наповнювача, яка контактує з епоксидним в'язучим. Таке збільшення площі зумовлено видаленням адсорбованих речовин, домішок і забруднень з поверхні часток, що полегшує проникнення в'язучого у пори і капіляри, збільшуючи тим самим поверхню контакту.

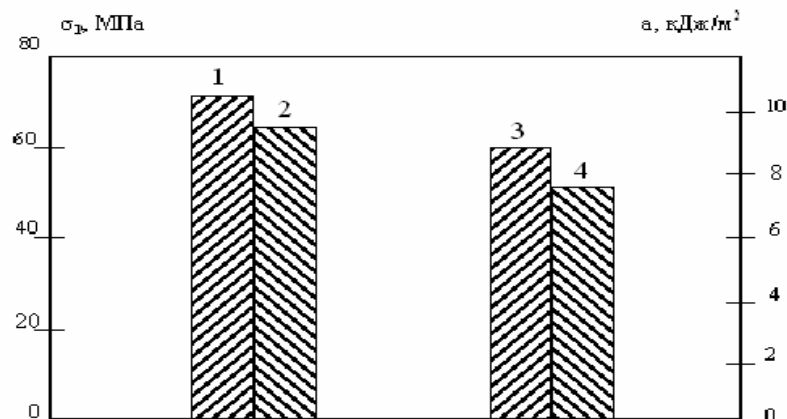


Рис. 3. Уплив УЗ обробки на адгезійну міцність (1,2) і ударну в'язкість (3,4) епоксидної композиції, що містить 80 мас.ч МВК зернистістю 40мкм: 1,3 – обробка ультразвуковим полем; 2,4 – механічне змішування

Таким чином, УЗ обробка епоксидних композицій протягом 2 хв при амплітуді коливань наконечника 15...20 мкм і частоті 22 кГц сприяє покращенню фізико-механічних властивостей за рахунок зміни структури епоксидного в'язучого, механічних процесів на межі полімер–наповнювач та інтенсивності диспергування компонентів.

Регулювання процесу структуроутворення полімеркомпозитних покриттів також можливе за рахунок введення у полімерну матрицю пара- і феромагнітних наповнювачів при дії ВЧЕМП, що зумовлює орієнтацію часток на поверхні субстрату і за оптимальних умов відіграє роль диспергатора при формуванні орієнтованої просторової сітки наповнювача у полімері [4].

У результаті проведених досліджень встановлено, що залежність адгезійної міцності композитів від частоти електромагнітного поля носить екстремальний характер (рис. 4).

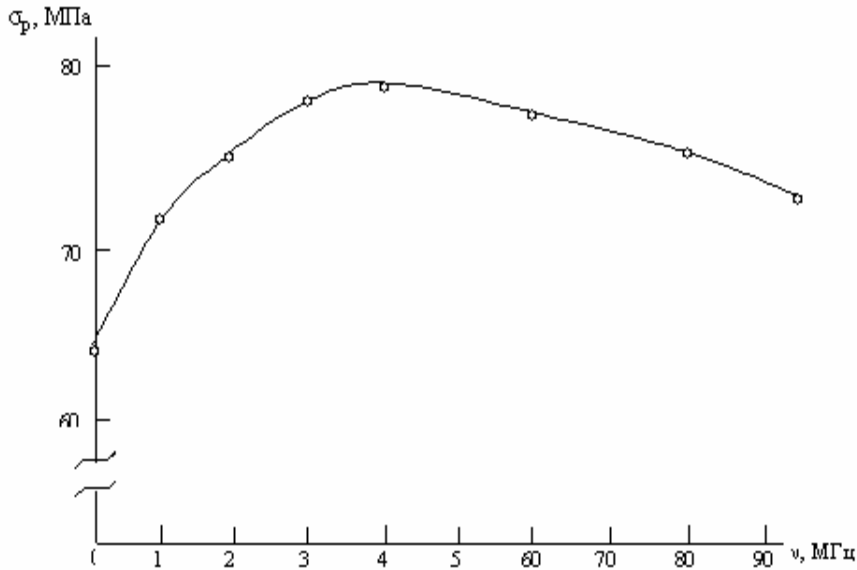


Рис. 4. Залежність адгезійної міцності покриттів, наповнених МВК (80 мас.ч.), від частоти ВЧЕМП ( $H=100$  А/м;  $t=2$  хв)

Обробка у змінному електромагнітному полі дозволяє отримати орієнтацію ланцюгів полімеру на поверхні наповнювача, що у свою чергу дозволяє прискорити початок полімеризації композиту за рахунок формування глобул [5].

Встановлено, що обробка композицій у змінному електромагнітному полі невеликої частоти (до 20 МГц) суттєво не впливає на адгезійну міцність захисних покриттів. Збільшення частоти ВЧЕМП із 20 до 60 МГц дозволяє підвищити адгезійну міцність на 5...10% і при цьому максимальне значення досягається при обробці з частотою 40 МГц. Подальше збільшення частоти призводить до зниження адгезійно-міцнісних характеристик, що пояснюється зшиванням молекул композиції внаслідок зростання температури у процесі обробки.

При електромагнітній обробці покриттів протягом 2...3 хв адгезійна міцність збільшується на 4...8 МПа, що узгоджується з роботами Беркгаузена, Ребіндера, Вейса (рис.5).

Згідно з ефектом Беркгаузена, за наявності зовнішнього поля, намагніченість у феромагнетиків зростає не повільно, а стрибкоподібно, що пояснюється збільшенням об'єму доменів, вектори намагнічення яких співпадають з напрямком поля за рахунок доменів із протилежними напрямками намагніченості.

Відомо [6], що частки феро- і парамагнітних наповнювачів дисперсністю 2...10 мкм, унаслідок впливу зовнішнього намагнічуючого поля, формують енергетично вигідний однодомений стан і у такій структурі відсутні однодоменні шари. Внаслідок впливу зовнішнього ВЧЕМП підсилене магнітне поле наповнювача взаємодіє з магнітним полем доменів основи, що у свою чергу призводить до концентрації часток у міждоменній області розсіювання.

Самоорганізація структуроутворення під дією надвисоких частот дозволяє знизити залишкові напруження у захисних покриттях на 20...25% за рахунок формування густої просторової сітки наповнювача, однорідної структури та інтенсивного перебігу релаксаційних процесів. Встановлено, що найбільш високими адгезійними показниками та мінімальними залишковими напруженнями характеризуються композиції, наповнені МВК і комплексно оброблені зовнішніми фізичними полями протягом 2 хв (рис. 6).

Таким чином додаткове підвищення адгезійної міцності на 20% і зниження залишкових напружень на 30%, у результаті комплексної обробки зовнішніми фізичними полями, зумовлено зміною структури епоксидного в'язучого, інтенсивного диспергування компонентів, формуванням однорідної структури по товщині композиту, швидким перебігом фізико-механічних процесів на межі полімер-наповнювач, полімер-основа і наповнювач-основа.

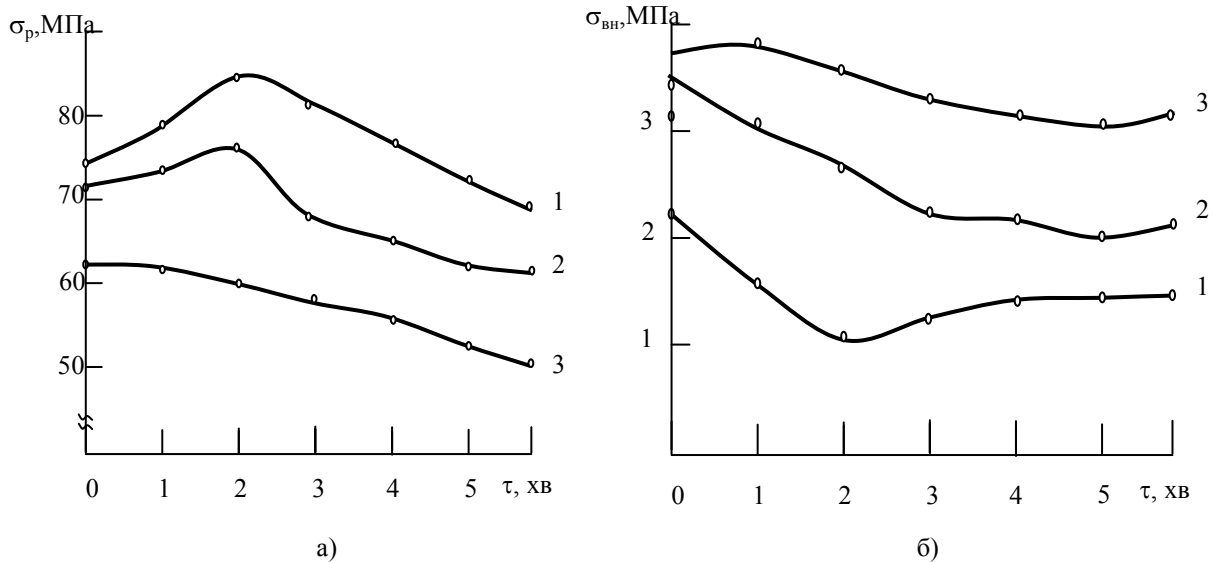


Рис. 5. Залежність адгезійної міцності (а) і залишкових напружень (б) від тривалості ВЧЕМП обробки композицій, наповнених 80 мас.ч.: 1-МВК; 2-TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3-B<sub>4</sub>C

Крім того, встановлено, що комплексна обробка полімеркомпозитних покриттів зовнішніми фізичними полями, наповнених феромагнітним наповнювачем (МВК), зменшує інтенсивність зношування в середньому на 20% (рис. 7).

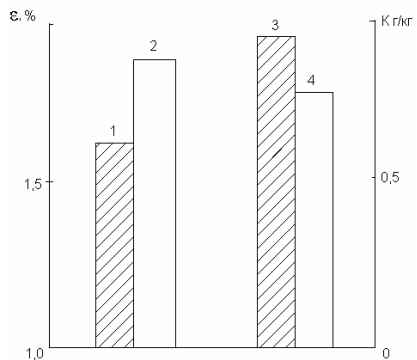


Рис. 6. Залежність адгезійної міцності (1,2,3) від обробки зовнішніми фізичними полями і внутрішніх напружень (1,2,3) від тривалості комплексної обробки композицій, наповнених 80 мас.ч 1-МВК; 2-TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3-B<sub>4</sub>C

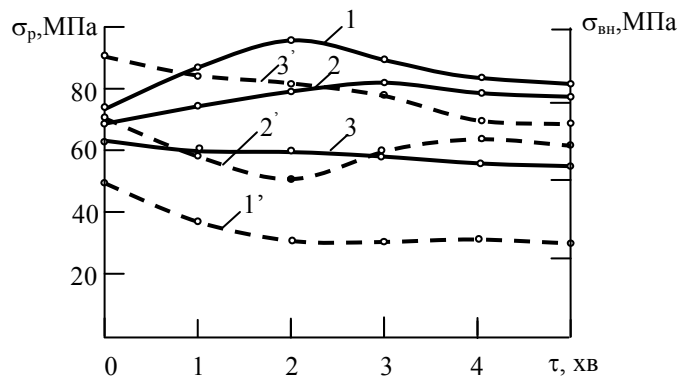


Рис. 7. Вплив комплексної обробки на зносостійкість (1,2) та інтенсивність зношування (3,4) композиції, наповненої 80 мас.ч МВК: 1,3-без обробки; 2,4-після обробки

**Висновки.** Отримані результати проведених досліджень свідчать, що одним із перспективних напрямків створення захисних полімеркомпозитних покриттів з оптимальними фізико-механічними властивостями є їх попередня обробка зовнішніми фізичними полями. Ультразвукова обробка дозволяє підвищити адгезійну міцність при розтягу і зсуві на 25 і 30% відповідно, ударну в'язкість – на 50% та знизити температуру термообробки на 20...30%. У результаті проведених досліджень

встановлено, що залежність адгезійної міцності композитів від частоти обробки електромагнітним полем носить екстремальний характер. Показано, що адгезійно-міцнісні характеристики захисних покриттів покращуються при обробці у змінному електромагнітному полі при частоті 40 МГц протягом 2...3 хв, при цьому адгезійна міцність збільшується на 4...8 МПа. Обробка надвисокими частотами покращує самоорганізацію структуроутворення і дозволяє знизити залишкові напруження покриттів на 20...25% за рахунок формування густої просторової сітки наповнювача однорідної структури та інтенсивного перебігу релаксаційних процесів. Комплексна обробка зовнішніми фізичними полями дозволяє додатково підвищити адгезійні властивості на 15...20%, знизити залишкові напруження на 30% підвищити зносостійкість на 20%, що пояснюється зміною структури та збільшенням енергії взаємодії феромагнітного наповнювача зі сталлюю основою. Структурні дослідження впливу зовнішніх фізичних полів на властивості захисних полімеркомпозитних покриттів планується провести у майбутньому.

#### Література

1. Терхунов А.Г. Комбинированные металлополимерные покрытия и материалы / А.Г.Терхунов, М.И.Черновол, В.М.Типунов. – К.: Техника, 1983. – 168с.
2. Стухляк П.Д. Вплив граничних прошарків на властивості полімерних композитних матеріалів (огляд) / П.Д.Стухляк, М.М.Митник, В.О.Орлов // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2001. – №1. – С.69–75.
3. Букетов А.В. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів / А.В.Букетов, П.Д.Стухляк, Є.М.Кальба. – Тернопіль, Збруч, 2005. – 184с.
4. Кальба Є.М. Регулювання структури і властивостей полімеркомпозитних зносостійких і корозійно-стійких покриттів магнітною обробкою / Є.М.Кальба, А.В.Букетов // Фізико-хімія конденсованих неоднорідних систем. Матеріали III Всеукраїнської конференції «Фундаментальна та професійна підготовка фахівців з фізики» Ч. II. – К.: КНПУ. – 1998. – С.104–107.
5. Фролов Ю.Г. Агрегация частиц в седиментационных системах / Ю.Г.Фролов, А.С.Гродский // Ж-л Всесоюз. об-ва им. Менделеева. –1984. – Т.34, №2. – С.182–191.
6. Стухляк П.Д. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями / П.Д.Стухляк, А.В.Букетов, І.Г.Добротвор. – Тернопіль, Збруч, 2008. – 210с.

*Отримано 10.07.2010 р.*