

АДГЕЗІЙНА МІЦНІСТЬ ПОКРИТТІВ З ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ, ЩО ОБРОБЛЯЛИСЬ КОМПЛЕКСОМ ЗОВНІШНІХ ПОЛІВ

Досліджено властивості епоксикомпозитних матеріалів після попередньої обробки олігомерних композицій магнітним та ультрафіолетовим полями. Встановлено, що модифікація гетерогенних композицій вказаними полями підвищує характеристики матеріалів за рахунок зміни кінетики структуроутворення у композитах, яка визначається взаємодією на межі поділу системи “наповнювач-полімер”. Додаткове покращення експлуатаційних характеристик досягали введенням у матеріал дисперсних добавок різної хімічної та магнітної природи. Це приводить до покращення умов зшивання матриці за рахунок додаткової взаємодії макромолекул з кінетично-активними центрами на поверхні наповнювачів. Експериментально доведено, що використання попередньої обробки матеріалу зовнішніми полями дозволяє суттєво покращити експлуатаційні характеристики захисних покриттів внаслідок структуруючих ефектів у поверхневих шарах на межі поділу фаз “матриця – наповнювач”.

Умовні позначення

Ф – феромагнетик;

П – парамагнетик;

Д – діамагнетик

Вступ. Висока хімічна тривкість до впливу зовнішніх середовищ, добрі діелектричні властивості, підвищена стійкість до спрацювання зумовлюють широкий спектр застосування епоксидних композитів у вигляді покриттів для захисту металів і сплавів від корозії та спрацювання. Важливим на попередньому етапі формування композитних матеріалів і систем, які володіють необхідним комплексом експлуатаційних характеристик, є дослідження адгезійної міцності покриттів з розроблених гетерогенних матеріалів. При формуванні систем з прогнозованими властивостями, в тому числі і адгезійними, необхідно раціонально суміщати властивості матриці та інгредієнтів систем, досягати економного використання матеріалу і забезпечувати оптимальні технологічні режими формування композитних систем [1].

Першим і найбільш поширеним шляхом до поліпшення експлуатаційних властивостей епоксидних композитних покриттів (ЕКП) є введення у матрицю різних за хімічною природою дисперсних, волокнистих, дискретних наповнювачів. Загальновідомо, що структурні характеристики систем, які визначають адгезійну і когезійну міцність ЕКП, суттєво залежать від хімічної активності поверхні наповнювача [2]. При цьому зміна конформаційного набору макромолекул у поверхневих шарах матриці навколо частинок наповнювача залежить від багатьох факторів: активності поверхні наповнювача, реологічних властивостей матриці, температурно-часових режимів формування матеріалу. Однак, при нормальних умовах зшивання для рівномірного диспергування наповнювача у середовищі матриці і достатнього змочування частинок рідкою фазою олігомера необхідна висока сумісність компонентів матриці. Зауважимо, що лише у такому випадку відбувається інтенсивне проходження фізико-хімічних процесів взаємодії на межі поділу фаз “олігомер – наповнювач”, “олігомер – основа”. Крім того, міжмолекулярна взаємодія на початкових етапах полімеризації забезпечує умови для формування поверхневих шарів матриці значної густини та протяжності, що значно підвищує адгезійні та когезійні властивості ЕКП.

Виходячи з вищесказаного, можна стверджувати, що спосіб, котрий полягає у введенні наповнювачів з метою підвищення експлуатаційних характеристик матеріалів, практично вичерпаний для більшості наповнювачів, що використовуються промисловістю. Зауважимо, що потенційні можливості епоксидних композитів вичерпані не повністю. Найбільш поширеним у цьому напрямку є розробка технології

отримання епоксикомпозитів, що враховує температурно-часові режими формування матеріалів. Це, у свою чергу, за рахунок зшивання на межі поділу фаз приводить до покращення експлуатаційних характеристик епоксикомпозитів. Однак такі важливі моменти, як властивості ЕКП, фізико-хімічна взаємодія частинок наповнювача з макромолекулами олігомера, способи та інтенсивність теплового впливу залишаються на теперішній час ще не достатньо вивченими. Виходячи з цього, створення нових матеріалів на основі епоксидних систем потребує глибокого вивчення механізму їх формування в умовах впливу різних зовнішніх факторів, врахування комплексу фізико-механічних явищ, які визначають процеси міжфазної взаємодії, а також – забезпечення оптимальних технологічних процесів їх формування. У зв'язку зі складним характером структурних характеристик і, як наслідок, властивостей ЕКМ у сформованому вигляді, необхідно врахувати вплив на швидкість проходження процесів зшивання зовнішніх полів при формуванні [2]. Останні досягнення в галузі технології полімерних композитних матеріалів дозволяють створювати матеріали і системи із заданим комплексом властивостей. Прогрес у цьому напрямку пов'язаний з розширенням використання різних методів модифікації матеріалів. Це, зокрема, модифікація олігомерних композицій на попередній стадії формування ЕКП (до уведення твердника) зовнішніми полями. Відомо [2,3], що полімерні композити під впливом зовнішньої обробки матеріалу вібраційним, ультразвуковим, магнітним, електростатичним полями, а також внаслідок радіаційного та ультрафіолетового опромінення, суттєво змінюють свої властивості, що дозволяє розглядати це як підхід до розробки нових технологій формування полімерних композитів. Зазначимо, що особливо перспективним у напрямку модифікації композицій на стадії формування є їх обробка магнітним полем (МО) та ультрафіолетовим опроміненням (УФО). Такі процеси модифікації, порівняно з традиційними, потребують менших енергетичних затрат. Крім того, вони є екологічно чистими. У зв'язку з цим така обробка отримала широке використання у промисловості України. За останні десятиріччя впроваджено промислове виробництво магнітних та, особливо, ультрафіолетових установок для зовнішньої модифікації полімерних матеріалів. Все це створює основи для розробки нових технологій при формуванні полімерних композитів і покриттів на їх основі.

Метою роботи є дослідження впливу зовнішньої магнітної та ультрафіолетової обробки на адгезійну міцність покриттів, сформованих на основі епоксидного в'язучого та наповнювачів різної магнітної природи і дисперсності.

Матеріали та методика досліджень. Об'єктом дослідження вибрано полімеркомпозитні матеріали на основі епокси-діанового олігомеру ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується високою адгезійною та когезійною міцністю, незначною усадкою і технологічністю при нанесенні на довговимірні поверхні складного профілю, розвинутою сировинною базою. Враховуючи великі габаритні розміри і масу, складний профіль поверхні типових деталей машин і механізмів, а також умови нанесення покриттів для зшивання епоксидних композицій, використано твердник ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє затверджувати композит при кімнатних температурах.

Відомо [4], що уведення наповнювачів у полімерні матеріали зумовлює появу широкого спектру хімічної та фізичної взаємодії, яка виникає на межі поділу фаз "полімер - наповнювач". Природа таких явищ, в значній мірі, залежить від хімічної активності наповнювача, питомої площі його поверхні. Таким чином, взаємодія, що виникає на межі поділу фаз, суттєво впливає на структуру матеріалу, його властивості та їх зміну в процесі експлуатації. Керуючи взаємодією на межі поділу фаз, яка залежить від природи наповнювача, можна направлено регулювати властивості поверхневих шарів. Це, у свою чергу, дозволяє впливати на характеристики матеріалу в цілому. Однак, на наш погляд, одним із важливих аспектів формування поверхневих шарів у матриці є вплив магнітних характеристик і дисперсності наповнювача. Для дослідження такого впливу на адгезійну міцність захисних ЕКП було вибрано в якості

основного наповнювача порошки коричневого шламу (КШ) (феромагнетик), оксиду міді (парамагнетик) та цементу марки А-400 (діамагнетик) дисперсністю 63 мкм. З метою покращення тиксотропних властивостей гетерогенних систем, що, у свою чергу, підвищує адгезійні і когезійні характеристики ЕКП, у композит додатково вводили дрібнодисперсні порошки фериту (феромагнетик), газової сажі (ГС) (феромагнетик) і оксиду хрому (парамагнетик) (10 – 20 мкм).

Зшивання епоксидних композитів проводили за режимом формування клеєвого з'єднання циліндричних зразків із сталі Ст.3, їх витримка протягом 36 год. при нормальних умовах, температурна обробка при $T=393\pm 2\text{K}$ протягом 2 год., витримка зразків при нормальних умовах протягом 60 год. з наступним проведенням випробувань. Зауважимо, що після гідродинамічного суміщення інгредієнтів композицій (до уведення твердника) проводили їхню магнітну обробку та ультрафіолетове опромінення. Крім того, в окремих випадках проводили МО наповнювача та УФО епоксидної смоли ЕД-20 за оптимальними режимами, визначеними у роботах [5] і [6] відповідно.

При вивченні адгезійних властивостей ЕКП до металевої поверхні сталі Ст.3 досліджували вплив концентрації, магнітної і хімічної природи наповнювача у композиті на руйнівне напруження при рівномірному відриві (σ_p) пари склеєних зразків (метод грибків). Дослідження проводили згідно з ГОСТ 14760-69, вимірюючи зусилля відриву клеєних з'єднань сталевих зразків на розривній машині Р-5 при швидкості навантаження 10 Н/с.

Ступінь зшивання композитів визначали за вмістом у зразку гель-золь-фракції [7]. Даний метод базується на здатності розчинної частини матеріалу (золь-фракція), яка не зв'язана в полімерну сітку (гель-фракція), вимиватися органічним розчинником – толуолом в процесі досліджень. Метод ґрунтується на кількісному визначенні золь-фракції з допомогою екстрактора Сокслета, що працює в автоматичному режимі. При цьому вміст золь-фракції Z (%) обчислюють за формулою:

$$Z = (G_o - G_n) \cdot 100 / a,$$

де $(G_o - G_n)$ – маса патрона з наважкою ЕКП до і після екстрагування протягом n годин;
 a – наважка ЕКП, г.

Зразки для досліджень вибирали приблизно однакового об'єму та маси. При цьому маса наважки була в межах – 1,0 – 1,2 г.

Обговорення експериментальних результатів досліджень. Попередніми дослідженнями, результати яких детально описані у роботах [5,6,8], показано і обґрунтовано вплив попередньої магнітної обробки та ультрафіолетового опромінення епоксидних композицій на фізико-механічні, теплофізичні, адгезійні властивості та внутрішні напруження у ЕКП, які містять дисперсні наповнювачі різної хімічної і магнітної природи. Зокрема, встановлено, що обробка магнітним полем композицій приводить до суттєвого підвищення вказаних властивостей ЕКП, наповнених пара- і, особливо, феромагнітними дисперсними частинками. Навпаки, МО композицій, що містять діамагнітні наповнювачі практично не сприяє підвищенню адгезійної міцності ЕКП, або таке підвищення спостерігали в межах похибки експерименту. Отримані результати досліджень пояснюють збільшення ступеня зшивання у поверхневих шарах навколо феромагнітного наповнювача внаслідок скачкоподібного зростання магнітного моменту дисперсних частинок. Це забезпечує суттєву зміну конформаційного набору макромолекул у поверхневих шарах, більш швидке проходження дифузійних процесів у них, що підвищує фізико-хімічну взаємодію у в'язучому і долю матеріалу у стані поверхневих шарів [9]. Зауважимо, що в діамагнітних частинках такий ефект не проявляється, тобто вплив зовнішнього магнітного поля забезпечує незначне зростання магнітного моменту частинок у напрямку, протилежному до напрямку напруженості зовнішнього поля. Така модифікація фактично не сприяє збільшенню ступеня зшивання у поверхневих шарах матриці навколо дисперсних частинок, а зміна конформаційного

набору ланцюгів та сегментів макромолекул епоксидної смоли зумовлена лише кінетичною та хімічною активністю наповнювача.

Щодо впливу УФО на властивості ЕКП, то встановлено неоднозначну залежність такої модифікації на зміну характеристик ЕКП. Встановлено [6,8], що залежно від концентрації наповнювача в системі та тривалості УФО фізико-механічні та теплофізичні властивості ЕКП підвищуються на 15-25%. При цьому суттєвий вплив у покращенні вказаних властивостей має хімічна природа наповнювача та режим ультрафіолетового опромінення композицій. Зазначимо, що адгезійна міцність сформованих ЕКП після УФО залежно від концентрації наповнювача знижується на 15-20%. Отримані результати досліджень можна пояснити “тіньовим ефектом” [8] та складним характером фізико-хімічних процесів, що регулюються режимами зовнішньої УФО і наступної температурно-часової полімеризації ЕКП.

Для більш детального розкриття механізму покращення експлуатаційних характеристик авторами у даній роботі проведено дослідження величини гель-фракції у матеріалі ЕКП, що містять наповнювачі різної магнітної природи, для вихідних і модифікованих зовнішніми полями епоксикомпозитів. Встановлено, що величина гель-фракції у ЕКП достатньо висока і становить 95–98% залежно від концентрації, природи наповнювача та виду зовнішньої модифікації (табл.1). Причому порівняно з вихідною (необробленою) матрицею введення наповнювача забезпечує зростання гель-фракції ЕКП на 2-3%. Це свідчить про активний вплив дисперсних частинок на формування поверхневих шарів матриці навколо наповнювача, що, безумовно, збільшує ступінь зшивання в’язучого і забезпечує підвищення експлуатаційних властивостей сформованих ЕКП.

Експериментально встановлено (табл.1), що попередня МО епоксидних композицій збільшує ступінь зшивання матриці у поверхневих шарах при усіх концентраціях наповнювачів. Показано, що обробка магнітним полем матеріалу з парамагнітними частинками (оксид міді) зумовлює підвищення гель-фракції залежно від концентрації на 2.0 – 2.5%, тоді як МО композицій, наповнених феромагнетиками феритом і КШ, підвищує ступінь зшивання в’язучого на 2 – 4%. Виняток становить лише композит, який містить діаманетик (цемент). Встановлено, що після модифікації магнітним полем композиції з таким наповнювачем відносна величина гель-фракції зменшується на 0.5 – 2.2% залежно від концентрації дисперсних частинок. Отримані результати структурних досліджень можна пояснити як активністю наповнювача, так і впливом МО на проходження фізико-хімічних процесів на межі поділу фаз “наповнювач – олігомер” при зшиванні ЕКП. Зауважимо, що частинки наповнювача вибирали однакової дисперсності (63 мкм). Топологія поверхні порошків відрізнялася не суттєво. Таким чином, важливим на даному етапі досліджень було оцінювання впливу магнітних властивостей матеріалу добавки на зміну характеристик ЕКП в процесі зовнішньої дії. При цьому отримані дані добре узгоджуються з результатами досліджень фізико-механічних і теплофізичних властивостей, проведених раніше. Як зазначалося вище, адгезійна та когезійна міцність матеріалу залежить від ступеня зшивання матриці у стані поверхневих шарів. Ступінь зшивання або густина таких шарів, у свою чергу, визначається кількістю фізико-хімічних вузлів між макромолекулами полімеру і поверхнею дисперсних частинок. Проведеними дослідженнями підтверджено, що густина просторової сітки, яку оцінювали за величиною гель-фракції у матеріалі направлено регулюється природою, концентрацією наповнювача, а також – режимами зовнішньої магнітної обробки композицій. При цьому введення відносно недорогого феромагнітного наповнювача (фериту, КШ) при одночасній магнітній обробці композиції забезпечує суттєву взаємодію у матриці, що супроводжує зростання ступеня зшивання. Це, у свою чергу, суттєво підвищує адгезійну міцність і когезійні властивості систем. Навпаки, введення у систему діаманетного наповнювача зменшує ступінь зшивання матриці, що пов’язано, очевидно, з формуванням поверхневих шарів, які мають структуру з дефектами і

значним градієнтом внутрішніх напружень. Крім того, у цьому випадку, зменшується об'єм матеріалу у стані поверхневих шарів, що призводить до погіршення експлуатаційних характеристик ЕКП з вказаним наповнювачем після МО.

Таблиця 1

Залежність адгезійної міцності захисних покриттів на основі епоксидної матриці від концентрації додаткового наповнювача (при вмісті основного наповнювача – 80 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли ЕД-20) та режимів обробки композиції зовнішніми полями

Природа основного наповнювача	Природа додаткового наповнювача	Концентрація додаткового наповнювача	Адгезійна міцність покриттів при різних варіантах обробки композицій зовнішніми полями			
			1	2	3	4
Оксид міді (П)	Ферит (Ф)	10	62,0	63,4	64,5	64,1
		20	62,7	66,3	68,9	69,9
		40	65,2	68,7	75,3	74,8
		60	64,0	69,3	70,1	69,4
		80	60,1	59,4	63,8	60,9
КШ (Ф)	Оксид хрому (П)	10	43,8	48,8	50,0	51,1
		20	44,5	49,2	51,4	52,9
		40	48,2	54,1	63,8	54,8
		60	47,3	52,9	56,2	57,0
		80	45,4	49,8	52,4	51,7
Цемент (Д)	ГС (Ф)	5	62,0	63,1	64,5	66,3
		10	62,4	66,7	69,6	68,5
		20	64,4	69,7	70,5	68,6
		40	61,8	63,1	64,7	63,8
		60	58,1	60,3	61,2	58,9

Примітка:

Ф – феромагнетик; П – парамагнетик; Д – діамагнетик.

Дисперсність основного наповнювача – 63 мкм, дисперсність додаткового наповнювача – 10-20 мкм.

1. вихідна композиція;
2. композиція, модифікована за режимом: УФ-опромінення смоли ЕД-20 з наступною МО композиції;
3. композиція, модифікована за режимом: УФ-опромінення смоли ЕД-20 з наступною МО наповнювача;
4. композиція, модифікована за режимом: МО композиції з наступним УФ-опроміненням композиції.

У зв'язку з вищевикладеним, наступним етапом було проведення досліджень гель-золь-фракції ЕКП після УФО при різних концентраціях дисперсного наповнювача, що має різну магнітну природу. У роботах [6,8] показано, що підвищення властивостей композитів після УФО спостерігається лише при певних концентраціях дисперсних сполук у гетерогенних системах і при оптимальних часових режимах модифікації. Експериментально встановлено (табл.1), що величина гель-фракції або ступінь зшивання матриці у поверхневих шарах зменшується після УФО при відносно невеликих концентраціях наповнювача у системі (до 30 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли). Збільшення концентрації феро- (ГС) і парамагнітного (оксиду хрому) наповнювача до 50 мас.ч. на 100 мас.ч. ЕД-20 забезпечує підвищення гель-фракції композиту. Це пов'язано з явищем “тіньового ефекту”, а також – з процесами утворення та рекомбінації вільних радикалів при опроміненні та після УФО при

зшиванні матеріалу (“пост-ефект”). Відомо [6], що при опроміненні матеріалу відбувається деструкція олігомерних макромолекул з утворенням активних радикалів. Вільні радикали мають більшу рухливість, порівняно з вихідними макромолекулами, завдяки чому краще рекомбінують з активними центрами на поверхні дисперсних частинок. При цьому ланцюгова реакція деструкції і рекомбінації вільних радикалів продовжується і після завершення процесу УФО, що підтверджено результатами досліджень у роботі [8]. Такий “пост-ефект” приводить до суттєвого збільшення кількості вузлів зшивання у матриці. На ці процеси впливає активність та топологія поверхні наповнювача. Зазначимо, що ультрафіолетове опромінення також активізує поверхню дисперсної добавки за рахунок зростання ентальпії твердої частинки, яка при цьому втрачає вільні електрони. Такі ефекти приводять до більш інтенсивної взаємодії наповнювача з вільними активними радикалами. При цьому також спостерігається явище “тіньового ефекту”, тобто залежність між концентрацією дисперсних частинок у системі і ступенем зшивання матриці. Експериментально встановлено (табл.1), що мінімально необхідна концентрація наповнювача (ГС і оксид хрому) – 50 мас.ч. на 100 мас.ч. ЕД-20. При цьому менший вміст дисперсних сполук у системі не забезпечує повної рекомбінації вільних радикалів у матриці, що сприяє зростанню золь-фракції у ЕКП. Зауважимо, що, відповідно до експериментальних досліджень, використання як наповнювача електрокорунду при одночасному УФО не приводить до зростання гель-фракції у системі. Це, очевидно, пов’язано з наступним:

- недостатньо висока концентрація наповнювача у системі, що не забезпечує оптимальної рекомбінації утворених при УФО радикалів;

- неправильно підібрані режими УФО, що сприяє рекомбінації вільних радикалів не з активними центрами на поверхні частинок, а з іншими акцепторами, зокрема киснем;

- недостатньою кінетичною і термодинамічною активністю частинок вказаного наповнювача, що призводить до агрегації сполук у середовищі, внаслідок чого формується структура ЕКП з дефектами і повітряними включеннями.

Вказані причини є важливими при аналізі механізму впливу УФО на властивості ЕКП, наповнених електрокорундом, а фізико-хімічні процеси на межі поділу фаз потребують досконалого і більш детальних досліджень.

Більшість досліджень в галузі полімерного матеріалознавства протягом останніх десятиріч присвячено вивченню зміни адгезійної міцності внаслідок опромінення чи попередньої обробки матеріалу зовнішніми полями [1-4]. При цьому вплив комплексної обробки внаслідок одночасної попередньої модифікації матеріалу зовнішніми полями на адгезійну міцність вивчено ще не достатньо.

У зв’язку з цим, наступним етапом було проведення досліджень з метою визначення впливу комплексної МО і УФО композицій на зміну адгезійної міцності ЕКП. Зауважимо, що, виходячи з технології процесу формування захисних покриттів, проводили поетапну обробку магнітним полем наповнювача і композицій, а також – УФО епоксидної смоли і композицій. Крім того, відомо [4], що лише оптимальний підбір концентрації і дисперсності інгредієнтів композицій забезпечує максимальне підвищення властивостей композитних систем. Виходячи з цього, у даній роботі при формуванні ЕКП використано бідисперсний наповнювач. Вміст основного наповнювача вибрано на основі результатів попередніх досліджень адгезійної міцності і фізико-механічних властивостей ЕКП. Встановлено [6,8], що оптимальна концентрація основного наповнювача дисперсністю 63 мкм становить 80 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли. При цьому зауважимо, що як основний наповнювач вибрано частинки фєро- (КШ), пара- (оксид міді) та діамагнітної (цемент) природи. З метою покращення міжфазної взаємодії і, відповідно, для підвищення адгезійних та когезійних характеристик епоксидних систем додатково вводили дрібнодисперсний наповнювач у межах 5–80 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли. Результати

досліджень адгезійної міцності ЕКП з бідисперсним наповнювачем при різних варіантах модифікації композицій зовнішніми полями подані у табл. 2.

Експериментально встановлено, що незалежно від природи бідисперсного наповнювача і його концентрації комплексна обробка при усіх варіантах її проведення забезпечує підвищення адгезійної міцності досліджуваних ЕКП (табл.2). Зауважимо, що підвищення адгезії вказаних композитів відбувається лише до певної оптимальної концентрації дрібнодисперсного наповнювача, яка становить 20–40 мас.ч. на 100 мас.ч. ЕД-20 в присутності основного наповнювача (80 мас.ч.). При цьому найбільше підвищення адгезійної міцності для вибраних покриттів спостерігали при комплексній обробці композицій за варіантом 3: УФ–опромінення смоли з наступною МО наповнювача. Залежно від природи і концентрації наповнювача модифікація інгредієнтів композиції за таким варіантом забезпечує зростання адгезійної міцності на 10–33%. Зокрема, показано, що для матеріалу покриття, наповненого оксидом міді (80 мас.ч.) та феритом (40 мас.ч.), поетапна обробка МО композиції з наступним УФ–опроміненням композиції, а також одночасне УФ–опромінення смоли і МО наповнювача (варіант 4 і 3), забезпечує підвищення адгезійної міцності з 65.2 МПа (для вихідного композиту) до 74,8 МПа та 75,3 МПа відповідно. Комплексна обробка матеріалу вказаного покриття за варіантом 2 (УФ–опромінення смоли з наступною МО композиції) забезпечує не таке суттєве підвищення адгезійної міцності покриття (до 68.7 МПа). Отримані результати досліджень показують, що важливим при комплексній обробці епоксидних композицій є не лише технологічні і часові режими модифікації, але й черговість обробки композицій та попередня обробка інгредієнтів системи. Це можна пояснити наступним.

Таблиця 2

Величина гель – фракції (%) вихідних ЕКМ та ЕКМ,
модифікованих зовнішніми полями

Природа наповнювача	Концентрація наповнювача	Композиція без обробки	Композиція, модифікована магнітним полем	Композиція, модифікована ультрафіолетовим полем
Матриця	-	95.12	95.93	95.55
Ферит (Ф)	10	96,58	97,23	-
	30	97,38	97,49	-
	50	96,82	97,87	-
КШ (Ф)	10	96,54	96,76	-
	30	96,73	97,61	-
	50	96,81	96,84	-
Оксид міді (П)	10	96,45	97,12	-
	30	96,73	97,79	-
	50	97,31	97,77	-
Цемент (Д)	10	97,56	96,84	-
	30	97,95	95,76	-
	50	97,94	97,66	-
ГС (Ф)	10	97,23	-	96,74
	30	97,32	-	96,61
	50	96,83	-	97,95
Оксид хрому (П)	10	97,24	-	97,14
	30	97,48	-	97,19
	50	98,17	-	98,43
Електрокорунд (Д)	10	96,47	-	96,08
	30	96,97	-	96,68
	50	97,68	-	95,49

Примітка: Ф – феромагнетик; П – парамагнетик; Д – діамагнетик.

УФО смоли, як зазначалося вище, забезпечує формування вільних радикалів, які мають більшу рухливість порівняно з вихідними макромолекулами. Крім того, одночасна обробка наповнювача (фериту чи ГС) забезпечує суттєве зростання загального магнітного моменту частинок, який, в більшій мірі, порівняно з вихідним наповнювачем, змінює конформаційний набір ланцюгів і сегментів у поверхневих шарах при суміщенні компонентів. Це покращує фізико-хімічну міжфазну взаємодію компонентів, що підтверджено експериментально (табл.2, варіант 3). Дещо інші ефекти відбуваються при комплексній обробці композицій за варіантом 4. Попередня МО композиції забезпечує не лише зростання магнітного моменту наповнювача (хоча не в такій мірі, як МО наповнювача (варіант 3)), але й одночасно поляризує дипольні макромолекули в'язучого у поверхневих шарах навколо наповнювача. Взаємний вплив феромагнітних дисперсних частинок і зовні накладеного магнітного поля забезпечує інтенсивну фізичну взаємодію на межі поділу фаз. При цьому подальша УФО композиції сприяє формуванню вільних радикалів, які дифундують до поверхні наповнювача, взаємодіючи з нею. Отже, створюється структура матеріалу з високим ступенем зшивання у адсорбційному шарі, що зумовлює значне підвищення адгезійної міцності досліджуваних ЕКП (табл.2, варіант 4).

Цікавою з наукової точки зору є комплексна модифікація композицій за варіантом 2. Не досить значне підвищення адгезії у даному випадку порівняно з іншими варіантами можна пояснити не таким інтенсивним впливом магнітного поля на зростання магнітного моменту наповнювача. Однак зауважимо, що після УФО епоксидної смоли з наступною МО композиції рекомбінація вільних радикалів може відбуватися не лише при взаємодії з поверхнею частинок, але й під час взаємодії з ланцюгами макромолекул чи між собою. Отже, у такому випадку формуються поверхневі шари не з таким високим ступенем зшивання, як у композитах, сформованих за варіантами 3 і 4, хоча такі шари характеризуються значною протяжністю. Відповідно, такі покриття не є жорсткими, що дозволяє рекомендувати їх для експлуатації ЕКП під впливом височастотних знакозмінних навантажень.

На основі результатів експериментальних досліджень, поданих у табл.2, визначено оптимальні концентрації бідисперсного наповнювача та режими комплексної обробки зовнішніми полями захисних покриттів (табл. 3).

Таблиця 3

Режими формування та концентрація вихідних інгредієнтів епоксикомпозитних покриттів

№	Вид і концентрація (мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли) наповнювача		Режим обробки
	Основний наповнювач	Додатковий наповнювач	
Покриття 1	Оксид міді (80)	Ферит (40)	1 - УФ-опромінення смоли ЕД-20 з наступною МО наповнювача; 2 - МО композиції з наступним УФ-опроміненням композиції.
Покриття 2	КШ (80)	Оксид хрому (40)	1 - УФ-опромінення смоли ЕД-20 з наступною МО наповнювача.
Покриття 3	Цемент (80)	ГС (20)	1 - УФ-опромінення смоли ЕД-20 з наступною МО композиції; 2 - УФ-опромінення смоли ЕД-20 з наступною МО наповнювача; 3 - МО композиції з наступним УФ-опроміненням композиції.

Висновки. Комплексна модифікація епоксидних композицій на попередній стадії їх формування дозволяє отримувати захисні покриття з покращеними властивостями вихідного матеріалу. Цього досягали направленим регулюванням структури в'язучого, коли більшість матеріалу переходить у стан поверхневих шарів. Введення в епоксидну матрицю бідисперсних частинок феромагнітної природи при одночасній магнітній обробці і ультрафіолетовому опроміненні композицій дозволяє значно розширити можливість регулювання структури і, як наслідок, - експлуатаційними властивостями ЕКП.

Експериментально доведено, що поетапна обробка зовнішнім магнітним полем з наступним ультрафіолетовим опроміненням композицій не лише змінює молекулярну масу полімера, ступінь впорядкованості макромолекул у поверхневих шарах навколо наповнювача, але і, як наслідок, - характер проходження фізико-механічних процесів при зшиванні в'язучого. Це, відповідно, змінює і покращує властивості матеріалу покриттів, зокрема – адгезійну міцність. Важливим і перспективним є спосіб незалежної обробки компонентів системи (МО наповнювача і УФО епоксидної смоли) з наступним суміщенням компонентів при стехіометричному співвідношенні компонентів матриці та подальшою полімеризацією при оптимальних температурно-часових параметрах. Зазначимо, що це вигідно з технологічної точки зору.

Отже, сумісне використання комплексної модифікації епоксидних композицій зовнішніми полями на попередньому етапі з подальшою термічною обробкою захисних покриттів при визначених режимах полімеризації слід розглядати як ефективний і перспективний напрям створення і управління технологічними та експлуатаційними властивостями матеріалів для захисних покриттів.

In the work the possibility to use modified resin ED-20 as the basis of polymeric matrix for making polymeric-composition protective covering is examined. It is investigated the influence of quantity, chemical and magnetic nature of the fillers to adhesive properties and inner tension of the composition covering. It is found out the presence of magnetic adhesion on the board of phase division composition covering steel lining.

Література

1. Довгяло В.А., Юркевич О.Р. Композиционные материалы и покрытия на основе дисперсных полимеров.- Мн.: Навука і техніка, 1992.-256 с.
2. Реакции в полимерных системах / Под ред. С.С. Иванчева.- Л.:Химия, 1987.-304 с.
3. Плещачевский Ю.М., Смирнов В.В., Макаренко В.М. Введение в радиационное материаловедение композитов.- Мн.: Навука і техніка, 1991.-191 с.
4. Брык М.Т. Дестирукция наполненных полимеров.-М.:Химия, 1989.-192 с.
5. Букетов А.В., Савчук П.П., Кальба Е.М. Синергетика комплексного впливу магнітного поля і ультразвуку при формуванні епоксикомпозитів // Наукові нотатки.- Луцьк.- 2003.-Випуск 12.- С.27-31.
6. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Бадищук В.І. Дослідження впливу ультрафіолетового випромінювання та магнітної природи наповнювачів на властивості епоксинаповнених матеріалів // Вопросы химии и химической технологи.- 2004.- №3.-С.101-104.
7. Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. М.А. Куренкова.-М.:Химия, 1995.-256 с.
8. Букетов А.В., Стухляк П.Д. Структурна модифікація епоксидних композитів ультрафіолетовою обробкою // Вісник КНУТД.- 2004.-№2.-С.10-19.
9. Стухляк П.Д., Шкодзінський О.К., Пісцьо В.П., Букетов А.В., Бадищук В.І. Визначення густини шару на межі поділу фаз “наповнювач – в'язуче” в епоксикомпозитах рівнянням Вольтери першого роду // Пр. І Міжнародної науково-технічної конференції (DSR AM-1): Динаміка, міцність і надійність сільськогосподарських машин.-Тернопіль:ТДТУ, 2004.-С.555-563.

Одержано 26.11.2004 р.