

ВПЛИВ КОМПЛЕКСНОЇ ДІЇ РІЗНОДИСПЕРСНИХ НАПОВНЮВАЧІВ ТА ЗОВНІШНІХ СИЛОВИХ ПОЛІВ НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ

Проаналізовано фізико-хімічні аспекти підвищення фізико-механічних властивостей у полімеркомпозитних матеріалах при введенні наповнювача різної хімічної природи. Встановлено, що характер структуроутворення у композитах визначається взаємодією на межі поділу наповнювач-полімер і суттєво залежить від магнітних властивостей наповнювача та основи. Встановлено, що використання полідисперсного наповнювача дозволяє в широких межах регулювати структуру гетерогенних матеріалів, що забезпечує формування захисних покриттів з прогнозованими експлуатаційними характеристиками.

Умовні позначення

σ_p - руйнівне напруження при відриванні, МПа;

$\sigma_{вн}$ - внутрішні напруження, МПа;

ρ - густина матеріалу, кг/м³.

Вступ. Основними характеристиками захисних полімерних покриттів є фізико-механічні та експлуатаційні, що визначаються структурою матеріалу та його складом. Поєднуючи індивідуальні властивості компонентів, можна досягнути комплексу властивостей, яких не має жоден з окремо взятих компонентів. Вивчення процесів руйнування полімеркомпозиційних матеріалів і покриттів при окремій і сумісній дії зовнішніх факторів дозволяє прогнозувати фізико-механічні властивості в складних експлуатаційних умовах і визначати межі їх можливого використання. Експлуатаційні властивості захисних покриттів можуть бути реалізовані лише тоді, коли останнє веде себе як єдине ціле з основою, що забезпечується величиною адгезійної міцності з металічною поверхнею, що, у свою чергу, залежить від складу та структури матеріалу матриці після формування [1]. Зазначимо, що прогнозоване регулювання властивостей матеріалу при експлуатації досягають шляхом попередньої обробки гетерогенних композицій зовнішніми полями. Це дозволяє в широких межах поліпшувати міжфазну взаємодію, що забезпечує створення матеріалу з високим ступенем гелеутворення.

Метою роботи є дослідження впливу зовнішнього електромагнітного поля на фізико-механічні властивості епоксикомпозитних матеріалів, що містять наповнювачі різної природи і дисперсності.

Матеріали та методика досліджень. При формуванні полімерної матриці за основу вибрали низькомолекулярну (епіхлоргідринову) епоксидно-діанову смолу ЕД-16 (ГОСТ 10687-76) з молекулярною масою 480-640, що володіє високими адгезійними, теплофізичними, міцнісними властивостями, а також можливістю формування при заданих температурах в залежності від типу твердника.

Враховуючи великі габаритні розміри і масу, складний профіль поверхні ряду деталей, умови нанесення покриття та з метою зниження енергозатрат, при полімеризації епоксидних композицій використовували твердники холодного тверднення (поліетиленполіамін (ПЕПА ТУ 6-02-594-86Е)).

В якості наповнювачів полімеркомпозиційних матеріалів використовували дисперсні порошки тугоплавких сполук карбіду бору (B_4C), карбідооксидної кераміки (КОК), металовуглецевої композиції (МВК), оксиду алюмінію та оксиду хрому. Дисперсність наповнювачів становить 63 мкм.

Руйнівні напруження полімеркомпозиційних матеріалів при розтягу визначали за стандартною методикою. Зразки для розтягу виготовляли у вигляді "вісімок" довжиною 120 мм. Діаметр захватів становив 30 мм, а поперечний переріз - $10 \times 10 \pm 0,2$ мм.

Твердість композитів визначали методом вдавлювання сталльної кульки діаметром

6 мм в поверхню зразка згідно з ГОСТ 4670-77.

Міцність покриття при ударі досліджували за допомогою маятникового копра згідно з ГОСТ 4765-73. Шкала вимірювального приладу градуйована так, що нуль знаходиться внизу, а максимальне значення відповідає висоті підняття маятника після руйнування зразка. При відповідному куті підняття шкала вимірювального приладу фіксує робочий кут проходження маятника після руйнування зразка, розміри якого становлять $60 \times 10 \times 8$ мм.

Руйнівне напруження при стиску визначали згідно з ГОСТ 11268-80. Руйнівне напруження при згині і модуль пружності композицій визначали згідно з ГОСТ 4648-71, 9550-71 відповідно.

Обговорення експериментальних результатів досліджень. Важливе значення має прогнозування деформаційно-міцнісних властивостей захисних полімеркомпозиційних покриттів, які регулюються в широких межах шляхом введення дисперсних наповнювачів з метою формування впорядкованої однорідної структури композиту [2,3]. Одним із вирішальних факторів підвищення міцності та довговічності покриття є когезійна міцність полімеркомпозиційного матеріалу. Встановлено, що введення активних дисперсних наповнювачів забезпечує формування захисних полімеркомпозиційних покриттів з високими фізико-механічними властивостями. Одержані результати свідчать, що міцнісні властивості покриття можливо підвищити шляхом направленої зміни кількості наповнювача. Збільшення кількості наповнювача в межах від 40 до 100 мас.ч. (табл.1) призводить до суттєвого зростання міцнісних характеристик полімеркомпозитів. Максимальне збільшення (10-15%) руйнівного напруження на розрив, ударної в'язкості (12%), модуля пружності (60%) викликана введенням в полімерну матрицю в якості основного наповнювача металовуглецевої композиції. При використанні в якості основного наповнювача карбідоксидної кераміки і карбиду бору збільшення зазначених показників становить 5-10%. Подальше збільшення концентрації наповнювача викликає незначне збільшення міцнісних властивостей, що зумовлено недостатньою змочуваністю наповнювача, блокуванням полярних груп в'язучого, зниженням міжмолекулярної взаємодії та збільшенням внутрішніх напружень. Відносне видовження при розтягу із збільшенням вмісту наповнювачів від 40 до 120 мас.ч. монотонно знижується, а модуль пружності і твердість композитів підвищується (табл.1). Методом електронної мікроскопії досліджено характер руйнування полімеркомпозитів, які містять в якості основного наповнювача МВК і КОК. Встановлено, що система, наповнена основним наповнювачем МВК зернистістю 40 мкм в кількості 60 мас.ч. та додатково введенням Cr_2O_3 зернистістю 10 мкм в кількості 30-60 мас.ч., характеризується активною взаємодією наповнювачів із в'язучим за рахунок формування матеріалу на межі поділу фаз, який знаходиться у стані поверхневих шарів. Цьому також сприяє виникнення водневих зв'язків між компонентами композита при його формуванні. В покриттях, які містять основний наповнювач КОК зернистістю 40 мкм (60 мас.ч) і додатково введений Cr_2O_3 зернистістю 10 мкм (60 мас.ч.), спостерігається велика кількість пор. Внаслідок таких дефектів суттєво знижуються експлуатаційні характеристики епоксикомпозитів. Отримані результати узгоджуються із раніше встановленими закономірностями про вплив мілкодисперсних наповнювачів (5-10 мкм) на процес полімеризації, структуроутворення та адгезійні властивості полімеркомпозиційних покриттів [4]. Встановлено, що міцнісні властивості композитів при комплексному введенні основного і додаткового наповнювачів у всіх випадках вищі, ніж при їх використанні у бінарних композитах.

Частинки МВК та мілкодисперсного оксиду хрому, який заповнює проміжки в каркасі основного наповнювача, є центрами структуроутворення, навколо яких формується в полімері шар із орієнтованих молекул і асоціатів. Наявність таких центрів та їх рівномірний розподіл при даній концентрації (60 мас.ч. МВК, 40 мас.ч. Cr_2O_3 на

100 мас.ч. матриці) сприяє розміщенню молекул в кінетично вигідному стані і забезпечує прискорення процесу полімеризації (рис.1).

На наступному етапі досліджень з метою підвищення фізико-механічних властивостей полімеркомпозитів проводили обробку гетерогенних систем високочастотним електромагнітним полем (ВЧЕМП) ($H=100$ А/м, $f=40$ МГц, $\tau=2$ хв) в комплексі з ультразвуковою обробкою (УЗО) ($f=22$ кГц, $A=15-20$ мкм, $\tau=3-4$ хв). Встановлено, що комплексна обробка полімеркомпозиційного покриття, наповненого 60 мас.ч. МВК і 40 мас.ч. Cr_2O_3 , дозволяє підвищити міцність, модуль пружності та ударну в'язкість зразків на 8, 7, 16% відповідно. Збільшення кількості Cr_2O_3 призводить до погіршення фізико-механічних показників незалежно від тривалості обробки (рис.2), що зумовлено формуванням в полімерній матриці оптимальної кількості активних центрів наповнювача і впорядкованих структур твердої фази. Під впливом УЗ-обробки відбувається інтенсивне суміщення компонентів і рівномірний їх розподіл в об'ємі матеріалу та дегазація композиції, що покращує її фізико-механічні властивості. Під впливом високочастотного електромагнітного поля (ВЧЕМП) відбувається впорядкування макромолекул в надмолекулярні структури та часткова полімеризація молекул в'язучого, що забезпечує формування тиксотропної системи з високими показниками фізико-механічних властивостей.

Таблиця 1

Вплив природи і кількості наповнювачів на фізико-механічні властивості полімеркомпозитів

Матеріал наповнювача	Кількість наповнювача, G, мас.ч.	Руйнівне напруження на розтяг, σ_p , МПа	Ударна в'язкість, α , кДж/м ²	Відносне видовження при розтягу, %	Модуль пружності при згинанні, $E \times 10^3$, МПа	Твердість, HRB
–	0	64	4,0	4,5	3,9	25
МВК	40	70,3	4,3	4,4	5,3	39
	60	74,1	4,7	4,1	6,8	41
	80	73,3	5,6	3,7	7,3	46
	100	69,4	6,5	3,4	8,2	51
КОК	40	70,1	4,1	4,2	5,3	28
	60	70,6	4,5	3,6	5,8	34
	80	67,3	5,0	3,3	6,3	40
	100	65,5	5,3	2,9	6,7	45
B ₄ C	40	53,2	4,2	4,4	5,1	26
	60	51,1	4,6	3,8	5,5	34
	80	52,9	5,1	3,3	6,1	40
	100	67,9	5,6	3,1	6,7	43
Al ₂ O ₃	40	45,5	4,0	4,1	3,1	25
	60	55,1	4,2	3,6	3,3	30
	80	65,7	4,5	3,2	3,7	39
	100	60,2	5,0	3,0	4,0	40
Cr ₂ O ₃	40	63,2	4,5	3,8	3,4	33
	60	67,1	5,2	3,3	3,9	37
	80	70,0	5,8	2,9	4,3	43
	100	68,3	6,4	2,7	4,8	45

Результати структурних досліджень дозволяють стверджувати, що найбільш однорідну структуру мають покриття, які підлягали комплексному впливу зовнішніх фізичних полів.

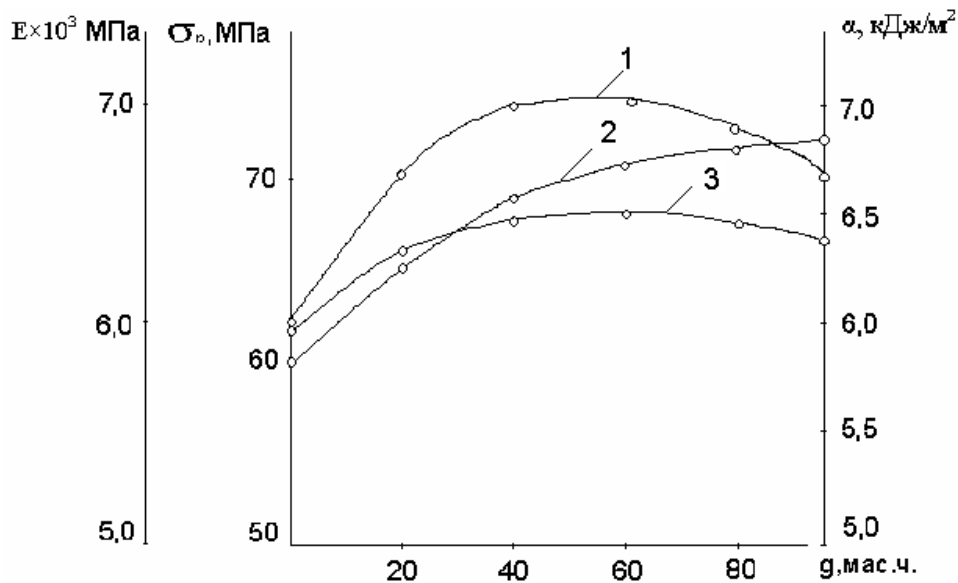


Рис.1. Залежність руйнівного напруження при розтягу (1), модуля пружності при згині (2) і ударної в'язкості (3) композитів від вмісту оксиду хрому при 60 мас.ч. МВК

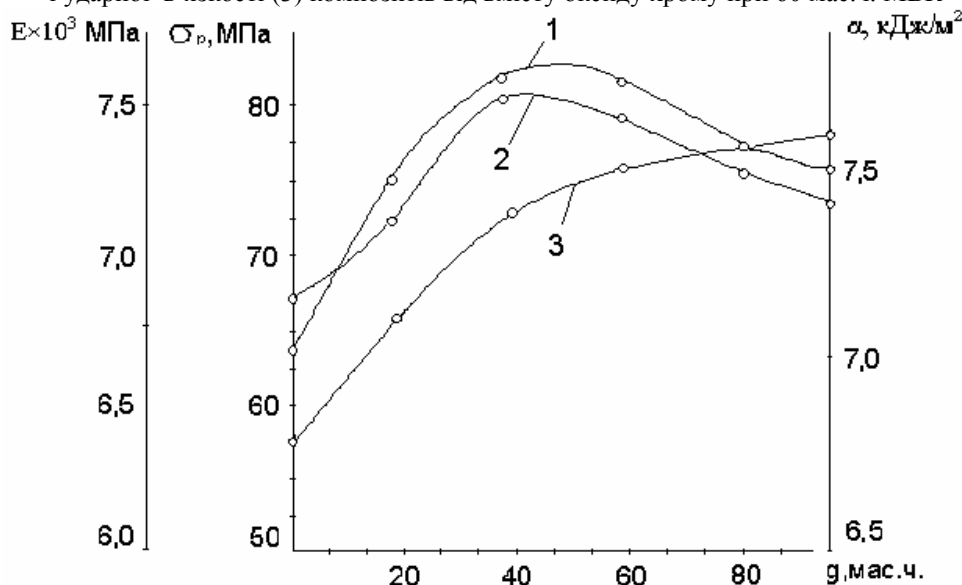


Рис.2. Залежність руйнівного напруження при розтягу (1), модуля пружності при згині (2) і ударної в'язкості (3) композиту, що містить 60 мас.ч. МВК від кількості Cr₂O₃ при комплексній обробці ВЧЕМП (τ=2 хв) + УЗО (τ=3 хв)

Висновки. Отримані результати дозволяють зробити висновок, що для забезпечення високої міцності та тиксотропних властивостей наповненої системи необхідно ввести оптимальну кількість дисперсного наповнювача. Максимальне збільшення міцнісних властивостей композитів (на 15–20%) в порівнянні з матрицею забезпечується при введенні в матрицю дисперсних сполук КОК і МВК в кількості 60 мас.ч. Незначний вміст наповнювача або велика його концентрація призводить до зниження його міцнісних показників композитів внаслідок малої кількості зв'язків між структурними елементами. Необхідною умовою утворення тиксотропної структури в наповнених полімеркомпозитах є введення мілкодисперсних наповнювачів. Додаткове введення Cr₂O₃ дисперсністю 10 мкм в кількості 40 мас.ч. забезпечує підвищення механічних властивостей на 10-15%. Встановлено, що комплексна обробка композицій зовнішніми фізичними полями (ультразвукова і високочастотна електромагнітна обробки) дозволяє підвищити міцнісні характеристики на 8–16% за рахунок формування тиксотропних структур, рівномірного розподілу наповнювача в матриці та кращої міжфазної взаємодії компонентів у системах.

In the work the possibility to use modified resin ED-16 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. Арсланов В.В., Чалых А.Е. Состояние и перспективы развития теории адгезионных соединений // Защита металлов.-1989.-Т.25.-№4.-С.547-554.
2. Москвитин Н.И. Физико-химические основы процессов склеивания и прилипания.-М.: Лесная промышленность, 1974.-192с.
3. Стухляк П.Д. Эпоксидные композиты для защитных покрытий.- Тернополь: Збруч, 1994.- 177с.
4. Кальба Є.М., Букетов А.В., Савчук П.П., Голотенко С.М. Адгезійна міцність полімернаповнених захисних покриттів // Фізико-хімічна механіка матеріалів.-1999.-Т.35,№1.-С.109-111.

Одержано 29.11.2004 р.