



УКРАЇНА

(19) UA (11) 52274 (13) A

(51) B C09D5/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ПОЛІМЕРКОМПОЗИТНЕ ПОКРИТТЯ

1

2

(21) 2002042596

(22) 02 04 2002

(24) 16 12 2002

(46) 16 12 2002, Бюл. № 12, 2002 р.

(72) Букетов Андрій Вікторович, Стухляк Петро Данилович, Кальба Євген Миколайович, Микишин Андрій Григорович, Митник Микола Мирославович

(73) ТЕРНОПІЛЬСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ПУЛЮЯ

(57) Полімеркомпозитне покриття, що містить адгезійний шар, який складається з епоксидної діанової смоли, пластифікатора, отверджувача та мінерального наповнювача, і поверхневий шар, який складається з епоксидно-діанової смоли, пластифікатора, отверджувача та мінерального наповнювача - червоного шлам, яке відрізняється тим, що адгезійний шар як пластифікатор містить аліфатичну смолу, а як наповнювач - червоний шлам, а поверхневий шар як

пластифікатор містить аліфатичну смолу, а як наповнювач додатково містить оксид алюмінію та аеросил з наступним співвідношенням інгредієнтів у шарах, мас ч

Адгезійний шар	
Епоксидно-діанова смола	100
Аліфатична смола	15 - 25
Отверджувач	8 - 10
Наповнювач	
Червоний шлам, 2-10 мкм	30 - 60
Поверхневий шар	
Епоксидно-діанова смола	100
Аліфатична смола	15 - 25
Отверджувач	8 - 10
Наповнювач	
Оксид алюмінію, 60 - 80 мкм	80 - 100
Червоний шлам, 2 - 10 мкм	30 - 60
Аеросил	2 - 4

Винахід відноситься до області отримання композитних покриттів для захисту деталей машин та механізмів технологічного устаткування в машинобудуванні, радіотехнічній, хімічній і харчовій промисловості від корозії і спрацювання.

Полімеркомпозитні матеріали забезпечують необхідний комплекс фізико - механічних властивостей, корозійну та зносостійкість, а також високу ремонтоздатність за рахунок неоднократного відновлення поверхонь деталей композитами, що використовуються в якості покриттів. Особливістю полімеркомпозитних покриттів є формування гетерогенної структури композитів внаслідок адсорбційної взаємодії полімерної матриці з наповнювачем та поверхнею металу. Неоднакова швидкість протікання фізико - хімічних процесів при формуванні захисних покриттів супроводжується виникненням внутрішніх напружень, які впливають на адгезійну та когезійну міцність системи. У зв'язку з цим, велике наукове і практичне значення має розробка методів зниження внутрішніх напружень, направлених на поліпшення в системі міжмолекулярної взаємодії шляхом регулювання дифузійних та адсорбційних процесів у гетерогенних системах. Крім того, одним із шляхів зниження внутрішніх напру-

жень та підвищення адгезійної міцності системи є регулювання релаксаційних процесів на межі поділу фаз полімер - основа, полімер - наповнювач.

Відома полімерна композиція (пат. Японії №83142021, 11 03 88 "Епоксидна композиція") містить (мас ч.) епоксидна смола - 100, етилтриметоксилан - 0,7, крезольна новолачна смола - 20, новолачна фенолоформальдегідна смола - 9,2, наповнювач SiO₂ - 65,5. Недоліком даної композиції є складність технології формування та нанесення захисного покриття на деталі складного профілю.

Відома композиція для покриттів (а.с. №1148855, опубл. в Б.И., 1985, №13 "Композиція для покриттів"), що містить епоксидно-діанову смолу, кислий глифталевий дієфір в якості твердника і мінеральний наповнювач - карбід кремені, кварцова мука або порошок андезиту. Недоліком даної композиції є недостатня теплостійкість та високі показники внутрішніх напружень. Це призводить до руйнування матеріалу під час експлуатації захисних покриттів при високих температурах.

Відома полімерна композиція (пат. Японії №83183914, 29 07 88 "Епоксидна композиція для

(13) A

(11) 52274

(19) UA

силових електричних пристроїв") містить (мас ч) епоксидна смола на основі дифенілпропану - 30, фенольноноволачна смола - 4, прискорювач тверднення на основі імідазолу - 2 та наповнювач - Al_2O_3 - 60. Недоліком даної композиції є невисокі тиксотропні властивості наповненої системи, що зумовлює виникнення значних внутрішніх напружень на межі поділу фаз покриття - основа. Даний фактор сприяє проникненню агресивних середовищ в об'єм покриттів забезпечуючи локальне руйнування і відшарування композиту від площини субстрату.

Найбільш близькою за технічною суттю до композиції, яка заявляється, є полімерне покриття (а с SU №1434762 А1, ДСК), що містить адгезійний шар, який складається з епоксидної діанової смоли, пластифікатора, твердника та мінерального наповнювача і поверхневий шар, який складається з епоксидної діанової смоли, пластифікатора, твердника та мінерального наповнювача - червоного шламу.

Недоліком відомої композиції є низька теплостійкість та адгезійна міцність до металевих поверхонь. Значна седиментація дисперсного наповнювача призводить до утворення залишкових гредієнтних внутрішніх напружень на межі адгезив - субстрат і в об'ємі композиту, які в процесі експлуатації спричиняють появу мікротріщин у захисних покриттях. Дані недоліки зумовлюють локальне відшарування відомої композиції від основи, а також суттєво звужують діапазон температурної експлуатації деталей і механізмів технологічного устаткування.

В основу винаходу поставлено задачу підвищення адгезійної міцності захисних покриттів технологічного устаткування, шляхом виконання полімеркомпозитного покриття, що містить адгезійний шар, який складається з епоксидної діанової смоли, пластифікатора, твердника та мінерального наповнювача і поверхневий шар, який складається з епоксидної діанової смоли, пластифікатора, твердника та мінерального наповнювача - червоного шламу, причому адгезійний шар в якості пластифікатора містить аліфатичну смолу, а в якості наповнювача - червоний шлам, а поверхневий шар в якості пластифікатора містить аліфатичну смолу, а в якості наповнювача додатково містить оксид алюмінію та аеросил, з наступним співвідношенням інгредієнтів у шарах, мас ч

Адгезійний шар	
Епоксидно - діанова смола	100
Аліфатична смола	15 - 25
Твердни	8 - 10
Наповнювач	
Червоний шлам, 2 - 10мкм	30 - 60
Поверхневий шар	
Епоксидно-діанова смола	100
Аліфатична смола	15 - 25
Твердни	8 - 10
Наповнювач	
Оксид алюмінію, 60 - 80мкм	80 - 100
Червоний шлам, 2 - 10мкм	30 - 60
Аеросил	2 - 4

Як базовий компонент для полімерної матриці захисного покриття вибрано низькомолекулярну епоксидно-діанову смолу ЕД - 16 (ГОСТ 10687-76),

яка у скловидному стані характеризується високими фізико - механічними властивостями та адгезійною міцністю до чорних металів і сплавів. З метою поліпшення теплофізичних, фізико-механічних і технологічних властивостей епоксидну матрицю пластифікували аліфатичною смолою ДЕГ-1 (ТУ 6-05-1645-73), яка являє собою дигліцидилловий ефір диетиленгліколю. При введенні пластифікатора у кількості до 15мас ч на 100мас ч ЕД-16 погіршуються реологічні властивості композиції, а збільшення концентрації ДЕГ-1 понад 25мас ч на 100мас ч ЕД-16 зумовлює зниження теплофізичних характеристик захисного покриття. Для зшивання епоксидного в'язучого використовували твердник холодного стверджування поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-02-594-73). Вміст твердника у в'язучому визначали на основі оптимального поєднання високих фізико - механічних властивостей з технологічністю виготовлення композиції.

Нанесення на сталеву основу (Ст 3) адгезійного шару товщиною 80 - 100мкм, який містить 30 - 60мас ч феромагнітного червоного шламу дозволяє суттєво підвищити адгезійну міцність полімеркомпозитного покриття та знизити внутрішні напруження. Поліпшення зазначених характеристик пов'язано із значним впливом магнітного поля дисперсних частинок на процеси структуроутворення в гетерогенних матеріалах та здатністю макромолекул полімеру до адсорбції. Зшивання макромолекул в єдину сітку та зміна їхніх конформацій під впливом магнітного моменту наповнювача визначає структуру адсорбційних шарів у гетерогенних матеріалах, що забезпечує підвищення адгезійної міцності покриттів. Крім того, формування навколо дисперсних частинок проміжних прошарків високої густини під впливом магнітного поля частинок червоного шламу забезпечує щільне впакування макромолекул полімеру та зниження внутрішніх напружень у матеріалі.

Уведення наповнювача до 30мас ч на 100мас ч ЕД-16 призводить до зменшення об'єму полімеру у стані граничних прошарків, при цьому адгезія композитного матеріалу знижується. Уведення червоного шламу понад 60мас ч на 100мас ч ЕД-16 зумовлює підвищення внутрішніх напружень у композиті внаслідок значної дефектності граничних прошарків навколо дисперсних частинок наповнювача.

Червоний шлам, як найбільш доступний та структурно активний наповнювач, вводили з метою здешевлення композиції та забезпечення магнітної взаємодії на межі полімеркомпозит - основа і адсорбційної взаємодії на межі полімер - наповнювач. Даний матеріал є побічним продуктом при виробництві оксиду алюмінію і складається із суміші оксидів (мас ч)

оксид заліза	20 - 50
оксид алюмінію	7 - 20
оксид кремнію	9 - 20
оксид кальцію	8 - 40
оксид магнію	1 - 2
оксид титану	1 - 15
оксид ванадію	0,2 - 2
оксид натрію	2 - 12
інші оксиди	до 100

З метою видалення інших домішок перед про-

снованням проводили очищення червоного шламу методом ультразвукової обробки у водному розчині з наступним просушуванням при температурі $T = 473 \pm 2K$ протягом 3 – 4 годин

Поверхневий шар товщиною 1,5 - 2мм наносять на поверхню адгезійного шару після його полімеризації протягом 40 - 60хв. Такий режим тверднення забезпечує формування проміжного шару внаслідок дифузійних фізико - хімічних процесів, які проходять у композиційній системі при полімеризації. Дисперсні частинки червоного шламу, які присутні як в адгезійному, так і в поверхневому шарі, приймають участь у дифузійному русі відновлюючи порушену електронейтральність системи та забезпечуючи тиксотропні властивості покриття. Уведення, як основного наповнювача оксиду алюмінію та додаткового - аеросилу при оптимальній концентрації забезпечує формування стійкої до седиментації тиксотропної системи з високими фізико - механічними та теплофізичними властивостями. Збільшення концентрації даних наповнювачів зумовлює виникнення напруженого стану та дефектів у поверхневих прошарках, що спричиняє зниження термостабільності і довговічності захисних матеріалів. Таким чином, у порівнянні з відомими технічними рішеннями заявлений об'єкт має суттєві відмінності, а отримання позитивного ефекту зумовлено усією сукупністю властивостей компонентів

В таблиці наведено приклади конкретного виконання композиції технічні рішення згідно із заявою, контрольні приклади прототипу, а також їхні порівняльні властивості

Композицію формують і наносять на поверхню за наступною технологією

Адгезійний шар

Дозування компонентів, змішування епоксид-

ної смоли і пластифікатора з підгрівом їх на водній ванні до температури 323 - 333K і охолодження суміші до 293 - 303K, додають наповнювач, після перемішування композиції вводять твердник (ПЕПА). Отриману композицію протягом 30 - 40 хвилин наносять на попередньо обезжирену поверхню методом пневматичного розпилення, після чого затверджують за режимом $T = 303 - 313K$, $\tau = 40 - 60хв$

Поверхневий шар

Технологія приготування поверхневого шару аналогічна технології приготування адгезійного шару. Після нанесення композиції покриття термообробляють при температурі $T = 393 - 403K$ протягом $\tau = 2 - 2,5 год$

Адгезійну міцність до поверхні сталі Ст 3 оцінювали згідно ГОСТ 14760-69 шляхом вимірювання опору відриву клеєвих з'єднань зразків на розривній машині Р-5 при швидкості навантаження 10Н/с. Внутрішні напруження визначали консольним методом. Релаксацію внутрішніх напружень оцінювали за величиною відхилення консолі з досліджуванним композитом після 20-ти хвилинного термостатування при температурі $T = 353 \pm 2K$. Теплостійкість (за Мартенсом) полімеркомпозитних матеріалів визначали згідно ГОСТ 21341-75

Як видно з таблиці оптимальний вибір інгредієнтів дозволяє у порівнянні з прототипом підвищити адгезійну міцність та теплостійкість, а також знизити внутрішні напруження гетерогенних матеріалів. Крім того, низька вартість та доступність компонентів і матеріалів розробленого покриття у порівнянні з прототипом зумовлює більш широке його використання у промисловості для підвищення ресурсу роботи технологічного устаткування

Таблиця

№	Компоненти	Композиція згідно з винаходом			Контрольні приклади											прототип		
		I	II	III	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	I	II	III	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Адгезійний шар																		
1	Епоксидна смола (ЕД-16)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
2	Пластифікатор	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	18	20	
3	Аліфатична смола (ДБГ-1)	15	20	25	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	-	-	-	
4	Твердник - поліетиленполіамін (ПЕПА)	8	10	12	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	12	15	
Наповнювач																		
5	Скляний, 600нм	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80	120	160	
6	Аеросил	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	3	4	
7	Червоний шлам, 2-10нм	30	45	60	10	20	30	40	50	60	40	50	70	80	-	-	-	
Поверхневий шар																		
8	Епоксидна смола (ЕД-16)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
9	Пластифікатор	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	18	20	
10	Аліфатична смола (ДБГ-1)	15	20	25	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	-	-	-	
11	Аеросил	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18	20	22	
12	Твердник - поліетиленполіамін (ПЕПА)	8	10	12	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	12	15	
наповнювач																		
13	Оксид алюмінію (60-80 нм)	80	90	100	60	70	90	90	90	90	100	80	110	120	-	-	-	
14	Червоний шлам, 2-10нм	20	25	30	30	20	20	30	25	25	25	25	10	20	40	50	60	
15	Тугоплавка комплексна сіліка	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	140	180	
16	Аеросил	2	3	4	1	-	3	2	2	4	2	4	1	-	-	-	-	
Характеристики композитного матеріалу																		
1	Внутрішні напруження, МПа	2,85	2,63	2,56	3,34	3,42	3,18	2,70	2,58	2,55	2,90	2,96	3,38	3,21	5,85	5,15	4,82	
2	Температура релаксації внутрішніх напружень, МПа*	1,82	1,75	1,68	2,34	2,41	2,12	1,93	1,70	1,76	2,02	2,12	3,07	2,91	5,16	4,76	4,24	
3	Адгезійна міцність, МПа	65,3	66,0	64,2	54,2	58,3	62,2	67,2	64,8	62,1	60,2	58,1	56,7	59,3	38,4	32,8	46,3	
4	Теплостійкість	350	356	360	344	339	352	348	350	382	345	365	351	353	323	331	329	

* Значення внутрішніх напружень при 353±2K

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)
вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна
(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»
вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна
(044) 216 – 32 – 71