

УДК 667.64:678.026

²Є.Кальба, канд.техн.наук; ¹А.Букетов, канд.техн.наук;

³П.Савчук, канд.техн.наук; ²С.Голотенко

¹Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя;

² Тернопільський державний педагогічний університет імені Володимира Гнатюка;

³Луцький державний технічний університет

ОСОБЛИВОСТІ ВПЛИВУ МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ІНГРЕДІЄНТІВ ПОЛІМЕРКОМПОЗИТІВ НА АДГЕЗІЙНУ МІЦНІСТЬ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ

Проаналізовано фізико-хімічні аспекти підвищення адгезійної міцності та зниження внутрішніх напружень у полімеркомпозитних матеріалах при введенні наповнювача різної магнітної природи. Отримані дані свідчать про те, що характер структуроутворення у композитах визначається взаємодією на межі поділу наповнювач-полімер і значно залежить від магнітних властивостей наповнювача та основи. Встановлено, що використання полідисперсного наповнювача феро- та парамагнітної природи дозволяє в широких межах регулювати структуру гетерогенних матеріалів, що забезпечує формування захисних покриттів з прогнозованими експлуатаційними характеристиками.

Умовні позначення

σ_p – руйнівне напруження при відриві, МПа;

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

П – парамагнетик;

Д – діамагнетик;

Ф – феромагнетик;

ρ – густина матеріалу, кг/м³.

Адгезія полімеру до поверхні наповнювача та субстрату – один із факторів, що визначають фізико-механічні властивості гетерогенних систем. При поясненні явищ

МЕХАНІКА ТА МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

адгезії до поверхні твердого тіла авторами досліджено комплекс фізико-хімічних процесів та механізмів на межі поділу фаз і залежать від природи, структури полімеркомпозитних матеріалів (ПКМ) та умов хіміко-термічної обробки поверхні для адгезійного контакту. Дослідження питань адгезії до теперішнього часу розвивалось за двома напрямками: нагромадження експериментального матеріалу та розробка теорій адгезії [1]. Авторами [2-5] розроблена механічна теорія склеювання, адсорбційна, молекулярна, електрична, дифузійна, електрорелаксаційна та хімічна теорії адгезії, а також деякі інші концепції, що по-різному трактують механізм адгезії. Сучасні теорії розглядають адгезію як результат взаємодії матеріалу покриття та субстрату, що визначається природою міжмолекулярних сил на межі поділу фаз наповнювач – полімер - основа, при цьому значна увага приділяється обґрунтуванню впливу електростатичних сил взаємодії, дифузійних та релаксаційних процесів у полімерах. Відсутність єдиної точки зору на адгезію ПКМ до металів пояснюється складністю і багатогранністю явищ на межі полімер-наповнювач. У зв'язку з цим при прогнозуванні подальших досліджень доцільним є аналіз позитивних аспектів розроблених концепцій, що пояснюють механізм формування адгезійних з'єднань в ПКМ. При цьому необхідно враховувати вплив надмолекулярних структур у полімері на адгезійну міцність гетерогенних матеріалів, яку регулюють введенням різних за хімічною і магнітною природою наповнювачів [6,7]. Перспективність їх використання очевидна, так як введення дисперсних добавок, які характеризуються високою твердістю, міцністю, хімічною тривкістю та зносостійкістю, дозволяє суттєво підвищити експлуатаційні властивості полімеркомпозитів. Аналіз досліджень ПКМ показує, що одним з ефективних шляхів підвищення їхньої адгезійної міцності є науковообґрунтоване введення полідисперсних магнітних наповнювачів. Таким чином метою досліджень є вивчення впливу феро-, пара- і діаманітних дисперсних наповнювачів на адгезійні властивості та внутрішні напруження ПКМ, сформованих на субстраті різної магнітної природи.

У роботі при формуванні полімерної матриці використовували смолу ЕД-16, яка завдяки великій молекулярній масі та вмісту полярних груп має значну адгезійну міцність до металевих поверхонь при задовільній зносостійкості та хімічній тривкості покриттів до впливу агресивних середовищ. Для забезпечення оптимальних реологічних властивостей та пластифікації матриці епоксидний олігомер модифікували аліфатичною смолою ДЕГ-1 у кількості 20 мас.ч. на 100 мас.ч. ЕД-16. Даний склад має найбільш оптимальну адгезійну міцність до чорних металів та сплавів і достатні реологічні властивості при нанесенні захисних покриттів на довговимірні деталі складного профілю. Затверджували композит, використовуючи низькотемпературний твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) за режимом: формування клеєвого з'єднання циліндричних зразків із сталі Ст.3 та їх витримка протягом двох годин при 293 ± 2 К; нагрівання зі швидкістю 3 град/хв до температури 443 К і витримка – 2,0 год; повільне охолодження до 293 ± 2 К. З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували 48 год. на повітрі при температурі 293 ± 2 К з наступним проведенням фізико-механічних випробувань.

При дослідженні адгезійних властивостей полімеркомпозиційних покриттів до металевої поверхні вивчали вплив концентрації, магнітної та хімічної природи наповнювача у композиті на руйнівне напруження при рівномірному відриві (σ_p) пари склеєних зразків. Дослідження проводились згідно з ГОСТ 14760-69 шляхом вимірювання розривного зусилля відриву клеєвих з'єднань сталевих зразків на розривній машині Р-5 при швидкості навантаження 10 Н / с. Кількість основного наповнювача у бідисперсній системі змінювали від 30 до 150 мас.ч., а додаткових порошків дрібнодисперсної фази – від 10 до 50 мас.ч. на 100 мас.ч. полімерної матриці. Для визначення внутрішніх напружень ($\sigma_{вн}$) використовували консольний метод [14]. Магнітні властивості дисперсних сполук та наповнених композитів досліджували на установці для вимірювання магнітної сприйнятливості методом Фарадея. Похибка наважки досліджуваного матеріалу становил $(5-6) \cdot 10^{-6}$ кг.

Наповнювачі для полімеркомпозитних матеріалів вибирали за їх магнітною природою: діаманетики (TiO_2 , Al_2O_3 , SiC), парамагнетики (TiC , TiB_2) та феромагнетик червоний шлам (ЧШ), що є побічним продуктом при виробництві оксиду алюмінію. Дані тугоплавкі сполуки характеризуються високою міцністю, твердістю та модулем пружності [8]. Слід відзначити, що для регулювання адгезійних властивостей захисних покриттів використовували наповнювачі дисперсністю від 2-10 до 60-63 мкм, оскільки зменшення розміру частинок збільшує питому поверхню наповнювача, і, відповідно, відносний вміст у в'язучому матеріалі, що знаходиться у стані міжфазного шару. Це можна пояснити наступним чином. Уведення дисперсних частинок наповнювачів у полімерні компаунди забезпечує утворення в гетерогенних системах матеріалу з видозміненими властивостями. Адгезійні та тиксотропні властивості наповнених матеріалів визначаються молекулярною рухливістю полімерних ланцюгів у граничних прошарках, що у свою чергу регулюється адсорбцією сегментів макромолекул до поверхні наповнювача. Відомо [9], що властивості полімера у граничних прошарках змінюються внаслідок таких причин:

- виникнення просторової орієнтації молекул полімера на поверхні дисперсних частинок;
- існування внутрішніх напружень, що виникають за рахунок різниці термічного розширення при полімеризації між матрицею та наповнювачем;
- поява мікротріщин у структурі полімера в результаті введення дисперсної фази наповнювача.

Таким чином, підвищення адгезійної міцності ПКМ наповнених TiC , TiB_2 , TiO_2 порівняно з матеріалами, що містять Al_2O_3 , SiC , що показано у роботі [10], пояснюється виникненням граничних прошарків полімеру навколо наповнювача внаслідок різного ступеня адсорбції макромолекул в'язучого на поверхні дисперсних частинок. Адсорбція олігомерних молекул на поверхні твердої фази при температурній полімеризації призводить до зміни умов протікання реакції твердіння. Внаслідок обмеженого впливу твердої поверхні наповнювача змінюються умови дифузії молекул, а в результаті адсорбційної взаємодії блокуються функціональні групи, здатні приймати участь в реакції, що визначає ступінь зшивання матриці. Очевидно, селективна адсорбція компонентів матриці поблизу межі поділу фаз забезпечує розподіл компонентів в граничних прошарках системи, що зумовлює збагачення або збіднення розчину на поверхні частинок і зумовлює величину адгезійної міцності ПКМ.

У попередніх роботах [10,11] експериментально встановлено залежність величини адгезійної міцності від концентрації наповнювачів різної магнітної природи. Показано, що адгезійна міцність полімеркомпозиційних покриттів до феромагнітної поверхні значно залежить від магнітної природи матеріалу наповнювача. Встановлено, що наповнення композицій парамагнітними сполуками дозволяє значно збільшити адгезійну міцність покриттів порівняно з діаманетиками. Ефект поліпшення адгезії при введенні у в'язуче сполук червоного шламу, TiC , TiB_2 максимально реалізується внаслідок рівномірного розподілу частинок наповнювача на поверхні субстрату за рахунок взаємодії дисперсних частинок та сталюї феромагнітної основи. Дані залежності адгезійної міцності від концентрації наповнювачів порівнювали із даними магнітної сприйнятливості окремо взятих порошків та наповнених композитів при різних значеннях напруженості зовнішнього поля (таблиця). Показано, що адгезійна міцність та магнітна сприйнятливість полімеркомпозитів корелюють між собою: при високих показниках магнітної сприйнятливості магнетика підвищується адгезій на міцність покриття до сталі Ст.3.

Відповідно до відомих положень адсорбційної теорії адгезії структура надмолекулярних агрегатів і форма макромолекул залежать від концентрації та хімічної природи наповнювача [12]. Нами вперше досліджено і показано залежність адгезійної міцності полімеркомпозитів від магнітної природи наповнювача, що, очевидно, пов'язано із значним впливом магнітного поля дисперсних частинок на процеси структуроутворен-

МЕХАНІКА ТА МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

ня у ПКМ та здатністю макромолекул полімеру до адсорбції. Зв'язування макромолекул в єдину сітку та зміна їхніх конформацій під впливом магнітного моменту наповнювача визначає структуру адсорбційних шарів у гетерогенних матеріалах. Результати таблиці дозволяють стверджувати, що дана структура, як і сама адсорбція, залежить від магнітної природи та величини магнітного моменту дисперсного наповнювача. Крім того, припускали, що внаслідок впливу на покриття зовнішнього магнітного поля основи у феро- та парамагнітних дисперсних частинках наповнювача, на відміну від діамагнітних, виникає і посилюється некомпенсований магнітний момент, що взаємодіє з магнітним полем доменної структури сталюї основи. У зв'язку з цим, при седиментації дисперсних порошків TiB_2 , TiC і ЧШ спостерігається текстура доменної структури зразка (рис.1,а,б). Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено, що при використанні даних наповнювачів магнітна взаємодія субстрату з дисперсними частинками призводить до швидкого і повного впорядкування структури. Підвищення адгезії і значно менша швидкість протікання релаксаційних процесів свідчить про існування на границі субстрат – полімер великої кількості каталітично-активних центрів, що взаємодіють з полімером за рахунок виникнення водневих зв'язків між карбонільними групами смоли та гідроксильними групами дисперсного наповнювача [14].

Таблиця
Залежність адгезійної міцності від магнітної сприйнятливості полімерних композитів

№ п/п	Матеріал і магнітна природа наповнювача	σ_p , МПа *	$\sigma_{вн}$, МПа*	Значення магнітної сприйнятливості, $\times 10^{-6} \text{ см}^3/\rho$					
				Наповнювач			Полімерний композит		
				Напруженість магнітного поля, Тл			Напруженість магнітного поля, Тл		
			0.1	0.2	0.3	0.1	0.2	0.3	
1	ЧШ(Ф)	78.1	1.8	+3658.1	+2807.5	+2248.9	-9071.1	+7874.1	-
2	TiC (П)	73.6	2.8	+128.4	+110.3	-	+132.9	+107.4	-
3	TiB_2 (П)	76.2	2.3	+41.3	+33.1	+27.9	+103.7	+79.6	+65.9
4	TiO_2 (Д)	68.3	2.9	-1.3	-1.3	-1.2	+25.9	+19.7	+16.1
5	SiC (Д)	61.8	3.6	-9.1	-7.4	-6.4	+43.5	+37.9	+35.2
6	Al_2O_3 (Д)	58.4	3.2	-0.2	-0.2	-0.1	+4.7	+3.2	+2.4

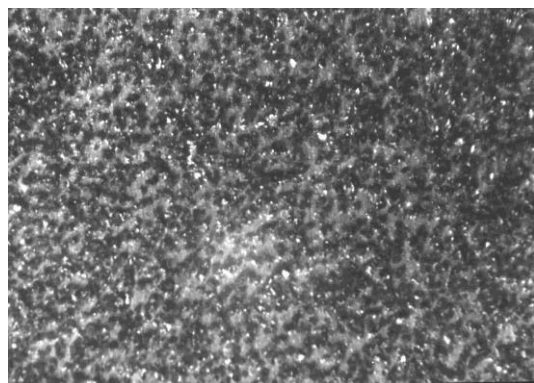
* Концентрація наповнювача 50 мас.ч. на 100 мас.ч.матриці.

При дослідженні структури покриттів, наповнених діамагнітними частинками, виявлено наявність асоціатів структурних елементів, розміщених хаотично у товщі полімеру, причому агрегація частинок спостерігається у матеріалі, що знаходиться близько до основи (рис. 1,в). Відсутність орієнтованих впорядкованих структур у покриттях з діамагнітними наповнювачами і наявність їх у системах, наповнених феро- та парамагнітними частинками, свідчить про різні механізми структуроутворення в даних композиціях, зумовлені взаємодією між частинками та субстратом. Встановлено, що структура таких систем залежить від природи основи. На рис. 2 подана структура наповненого парамагнітним TiC композиту, сформованого на скляній основі. Аналіз

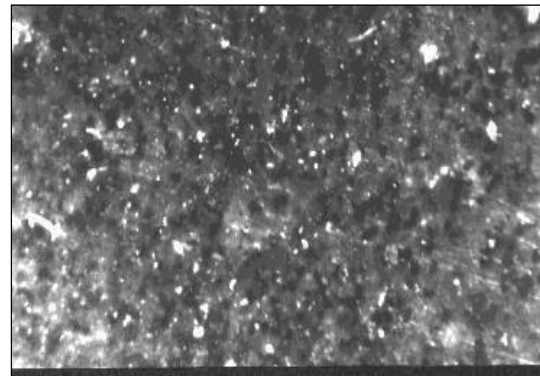
рис. 1,а і рис. 2 дозволяє стверджувати, що за однакових умов полімеризації орієнтуючий вплив скляної поверхні на процес структуроутворення проявляється менше внаслідок відсутності магнітної взаємодії наповнювача та субстрату. При цьому, структура шарів покриття на границі із склом суттєво відрізняється від структури покриттів на сталі

Ст.3. Композити, сформовані на скляній основі, характеризуються неоднорідністю структури, хаотичним розподілом та агрегацією компонентів як на поверхні основи, так і у товщині покриття.

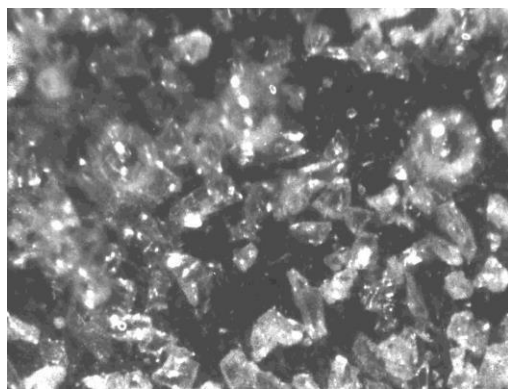
Таким чином, наведені дані свідчать про те, що особливості магнітної природи та морфологічні будови субстрату, що зумовлюють характер розподілу наповнювача на поверхні основи, визначають структуру захисного покриття. Доменна структура поверхні основи, взаємодіючи з частинками наповнювача, що виконують роль центрів структуроутворення, визначає специфіку протікання полімеризаційних процесів при формуванні проміжних прошарків у гетерогенних системах.



а)



б)



в)

Рис.1. Структура полімеркомпозитних покриттів на межі з ферромагнітною основою при наповненні:
а) TiC (x 63); б) ЧШ (x 63); в) SiC (x 250).

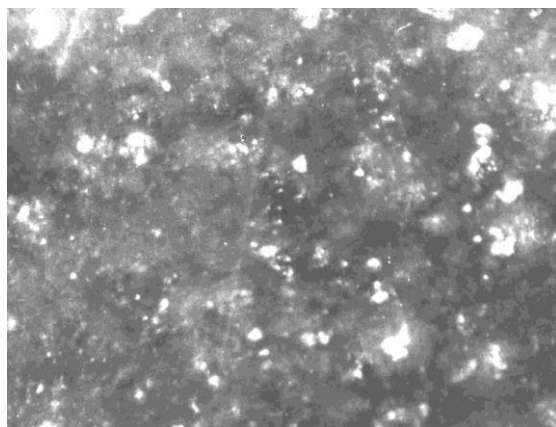


Рис.2. Структура полімеркомпозитних покриттів на межі із скляною основою при наповненні TiC (x 125).

Авторами [14] показано, що основною умовою отримання матеріалів з оптимальними міцнісними властивостями є забезпечення високої адгезії на межі поділу фаз при одночасному зниженні внутрішніх напружень, що є причиною руйнування композиційних систем у процесі формування і експлуатації. У зв'язку з цим велике наукове і практичне значення має розробка фізико-хімічних методів зниження внутрішніх

МЕХАНІКА ТА МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

напружень, спрямованих на збільшення у системі молекулярної взаємодії шляхом регулювання процесу структуроутворення.

Дані кінетики зміни внутрішніх напружень на границі полімеркомпозит-основа показують, що магнітна природа добавки та її концентрація значно впливають на фізико-хімічні процеси при формуванні композиту [9]. Дилатометричними дослідженнями встановлено кореляцію між внутрішніми напруженнями і ТКЛР наповнених матеріалів залежно від концентрації дисперсних частинок. Однак слід відзначити, що дана кореляція не є правилом, так як у нерівноважних умовах циклічної полімеризації на вищезгадані властивості композитів значно впливають різноманітні фактори. Зокрема, експериментальні дані, отримані для полімеркомпозитних покриттів [15,16], свідчать про відсутність однозначної залежності внутрішніх напружень від величини усадки і різниці ТКЛР наповнювача та полімера. Усадка композиції максимальна в початковий період формування покриття, коли із системи вилучається найбільше води. При цьому на даній стадії твердіння у покриттях практично не виникають внутрішні напруження, що пов'язано із значною конформаційною рухливістю макромолекул у незатвердженому композиті. У роботах Бікermana і Шарпа [17,18] значну увагу приділено вивченню дефектів граничних прошарків, що забезпечують когезійне руйнування пари склеєних зразків в експериментальних дослідженнях. Згідно з даними роботами дефекти граничних прошарків зумовлені перш за все термодинамічним фактором, що є результатом недостатнього змочування наповнювача полімерною матрицею та гальмування релаксаційних процесів. На нашу думку, крім вищезгаданих факторів, суттєво впливає на запобігання дефектності структури у граничних прошарках магнітна природа наповнювача. Встановлено, що значне зменшення усадки спостерігається при уведенні в полімерні системи активних наповнювачів ЧШ, TiC, TiB₂ при концентраціях 100-150 мас.ч. на 100 мас.ч. матриці. Це пов'язано із формуванням навколо дисперсних частинок проміжних прошарків високої густини під впливом магнітного поля наповнювача. Даний фактор забезпечує щільне впаковування макромолекул полімеру та суттєве підвищення тиксотропних властивостей ПКМ за рахунок великої концентрації наповнювача у системі і, відповідно, значного об'єму граничних прошарків у матриці.

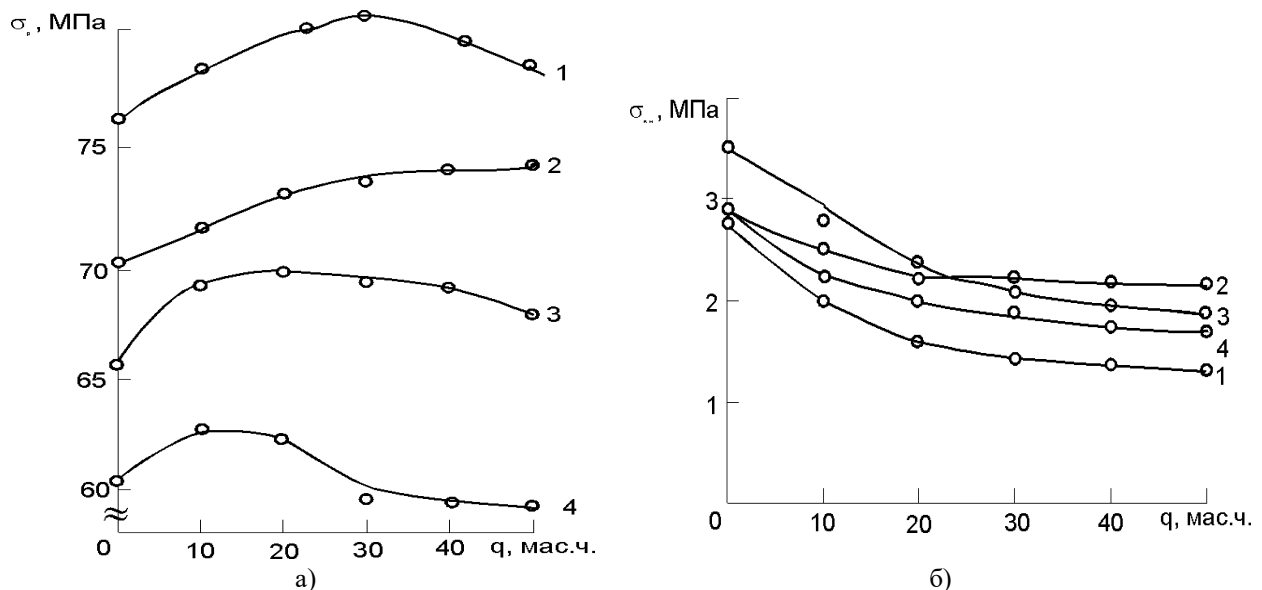


Рис.3. Залежність адгезійної міцності при рівномірному відриві (а) та внутрішніх напружень (б) полімеркомпозитних покриттів від вмісту червоного шламу при 80 мас.ч.:
1 – TiC; 2 – TiO₂; 3 – Al₂O₃; 4 – SiC.

Дослідженнями встановлено, що концентрація тиксотропної добавки суттєво впливає на формування і властивості покриттів (рис.3). Показано, що при введенні дрібнодисперсного ЧШ (2-10 мкм) у межах 10-30 мас.ч. на 100 мас.ч. матриці та 80 мас.ч.

наповнювачів дисперсністю 63 мкм (TiC, TiO₂, Al₂O₃, SiC) адгезійна міцність зростає на 6-10% при одночасному різкому зменшенні внутрішніх напружень незалежно від природи наповнювача. При цьому в покритті спостерігається дискретний розподіл основного наповнювача, у проміжках якого розміщені менш дисперсні частинки червоного шламу. Збільшення концентрації ЧШ призводить до перенаповнення композиції, недостатнього змочування дисперсних частинок, що є причиною зниження адгезійних та фізико-механічних характеристик систем. Дані досліджень фізико-механічних властивостей ПКМ показують, що модуль пружності при згинанні та ударна в'язкість матеріалів знижуються на 5-8% при зростанні концентрації ЧШ. Це підтверджує граничну концентрацію полідисперсного наповнювача у розроблених покриттях.

Таким чином, отримані дані свідчать, що характер структуроутворення полімеркомпозитних систем значною мірою визначається формуванням граничних прошарків на поверхні дисперсної фази наповнювача. Товщина, густина та дефектність структури прошарків залежить від величини магнітного моменту тугоплавких сполук, що визначається їхньою магнітною сприйнятливістю. Показано, що подальше поліпшення властивостей наповнених гетерогенних систем досягається шляхом регулювання умов структуроутворення внаслідок зменшення хімічної і структурної неоднорідності матеріалу під впливом магнітного поля дисперсних частинок наповнювача.

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. Адам Н.К. Физика и химия поверхностей.- М.:Госхимиздат, 1947.-421с.
4. Кротова Н.А. О склеивании и прилипанию.- М.:АН СССР,1956.-204с.
5. Воюцкий С.С. Аутогезия и адгезия полимеров.- М.: Ростехиздат, 1960.-166с.
6. Стухляк П.Д. Эпоксидные композиты для защитных покрытий.- Тернополь: Збруч, 1994.- 177с.
7. Каргин В.А., Соголова Т.И., Рапопорт Н.Я. К вопросу о механизме действия зародышеобразователей в кристаллизующихся полимерах // ДАН СССР.-1965.-Т.163.- №5.-С.318-324.
8. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Пер. с англ. под ред. Г.С. Каца, Д.В. Милевски.- М.: Химия, 1961.- 736с.
9. Фабуляк Ф.Г. Молекулярная подвижность полимеров в поверхностных слоях.-К.:Наукова думка, 1983.-144с.
10. Букетов А.В. Адгезійна міцність та внутрішні напруження полімер-епоксидних композитів // Вісник ТДТУ.-Тернопіль.-1997.-Т.2,Ч.2.-С.107-110.
11. Кальба Є.М., Букетов А.В., Савчук П.П., Голотенко С.М. Дослідження адгезійної міцності полімернаповнених захисних покриттів//Фізико-хімічна механіка матеріалів.-1999.-Т.35.-N1.-С.109-111.
12. Липатов Ю.С. Физико-химические процессы на границе раздела в полимерных композициях // Физическая химия полимерных композиций. – К.: Наукова думка.- 1974.- 236с.
13. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров.- М.: Химия, 1969.- 318с.
14. Сухарева Л.А. Долговечность полимерных покрытий.- М.: Химия, 1984.- 368с.
15. Зубов П.И., Сухарева Л.А., Смирнова Ю.П. и др. // Лакокрасочные материалы и их применение.- 1964.- №5.- С.29-33.
16. Bickerman J. Physical surfaces // Academic Press.-1972.- №41.-P.143-148.
17. Sharpe L. Composites // Adhesion.- 1972.- №4.-P.151-162

Одержано 31.10.2001 р.