УДК 667.64:678.026

А. Букетов

АДГЕЗІЙНА МІЦНІСТЬ ТА ВНУТРІШНІ НАПРУЖЕННЯ ПОЛІМЕР-ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ

У роботі досліджено вплив кількості різної хімічої і магнітної природи на адгезійні властивості і внутрішні напруження композиційних покриттів. Встановлено підвищення агезійної міцності та пониження внутрішніх напружень коипозиційних покриттів при використанні феро- та парамагнітних наповнювачів у порівнянні з діамагнітними.

Умовні позначення:

$\sigma_р$ — руйнівне непруження при відриві, МПа;

$\sigma_{вн}$ — внутрішні непруження, МПа.

Вступ. На деталі та вузли технологічного устаткування у нафтопереробній, хімічній та харчовій промисловості одночасно діють механічні, в тому числі динамічні знакозмінні навантаження, високі та низькі температури, агресивні середовища, кавітація, що ведуть до зменшення ресурсу їх роботи. Таким чином, основним завданням розвитку науки і техніки є підвищення якості, надійності, економічності машин та устаткування. Одним із напрямків дослідження матеріалознавства є розробка нових матеріалів, які мають комплекс фізико-механічних властивостей, що забезпечує високу довговічність деталей і стійкість до корозії, а також дозволяє багаторазово відновлювати спрацьовані поверхні.

Серед різноманітних нових методів, що використовуються для захисту від корозії та спрацювання поверхні деталей машин, перспективним є нанесення композиційних покриттів. Композиційні покриття не лише захищають метал від впливу агресивних середовищ, а й підвищують їх фізико-механічні характеристики, термостійкість, дозволяють економити чорні, кольорові та інші дефіцитні метали та сплави.

Полімерні композиційні матеріали (ПКМ) включають дво- чи багатофазні системи, у яких однією з неперервних фаз є полімерна матриця. Із великого асортименту відомих термореактивних полімерів в якості в'яжучого для композиційних матеріалів найчастіше використовують епоксидні смоли, які мають високу адгезійну міцність завдяки значній кількості полярних функціональних груп, високу міцність при згині, підвищену стійкість до термодинамічних навантажень. Висока хімічна стійкість і відносно низька проникливість більшості хімічно активних речовин у покриття на основі епоксидних смол дозволяє експлуатувати їх в достатньо агресивних середовищах (1 – 5).

Покращити найважливіші властивості ПКП можна фізико-хімічною модифікацією або комбінуванням різних матеріалів для створення конструкцій, в яких оптимально поєднуються властивості усіх компонентів. Головними з них є модифікатори, пластифікатори і наповнювачі.

При проведенні досліджень за основу полімерної матриці було використано епоксидно-діанову смолу ЕД-16, яку затверджували амінним твердником – політиленполіаміном (ПЕПА). Вибір смоли ЕД-16 пояснюється тим, що завдяки високій молекулярній масі та значній кількості полярних функціональних груп, вона має більшу, в порівнянні із поширеними смолами

ЕД-20, ЕД-22, адгезійну міцність та зносостійкість, хімічну стійкість до агресивних середовищ (3). Для поліпшення технологічності полімерної матриці та з метою регулювання швидкості її полімеризації проводили модифікування аліфатичною смолою ДЕГ-1.

Адгезійну міцність полімерної матриці оцінювали за величиною максимального руйнівного напруження при відриві ($\sigma_р$) циліндричних зразків, а внутрішні напруження ($\sigma_{вн}$) визначали консольним методом (4).

На основі досліджень встановлено оптимальний склад пролімерної матриці (мас.ч.):

епоксидна смола, ЕД-16 – 100;
аліфатична смола, ДЕГ-1 – 20;
амінний твердник, ПЕПА – 10.

З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки після затверджування протягом 2 год. при 18°С та двогодинної термообробки при Т=170°С, витримували 48 год. на повітрі при 18°С.

Останнім часом з'явилося багато робіт, де показано, як механічні властивості полімерів залежать від їх молекулярної структури (5, 6). Одним із способів регулювання надмолекулярної структури є введення у полімер пара- та феромагнітних наповнювачів при одночасній дії магнітного поля, яке спричиняє структурну і механічну анізотропію композита.

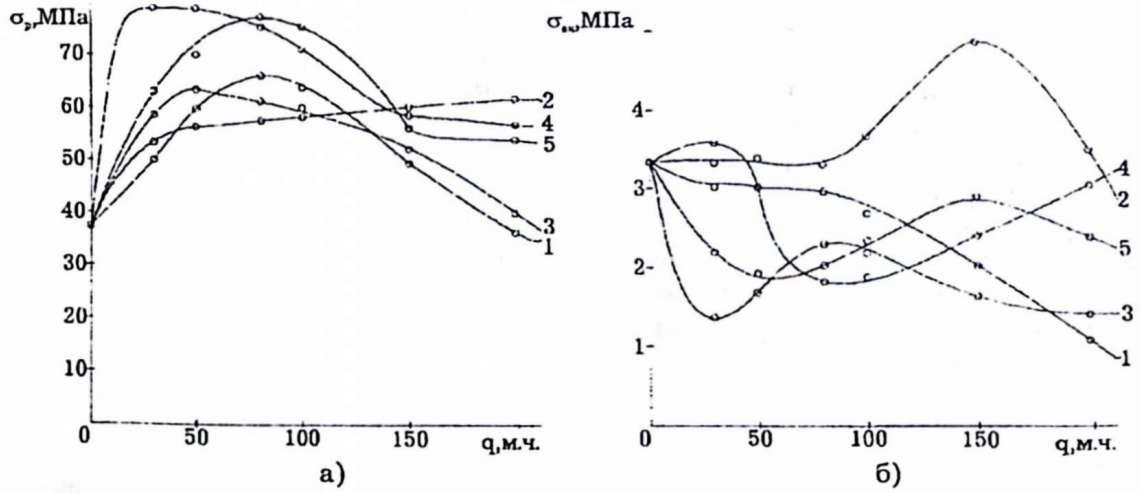


Рис. 1. Залежність міцності при розриві клеєвих композицій (а) та внутрішніх напружень (б) від вмісту та природи наповнювача зернистістю 60 мкм.
1-Al_2O_3; 2-SiC; 3-ЧШ; 4-TiB_2; 5-TiC.

У роботі досліджувався вплив природи матеріалу наповнювача і його кількості на адгезійні характеристики та внутрішні напруження. В якості наповнювачів використовували парамагнітні сполуки TiC, TiB_2, діамагнітні – Al_2O_3, SiC та феромагнетик - червоний шлам (ЧШ). Експеременталько встановлена залежність $\sigma_р$ та $\sigma_{вн}$ від концентрації наповнювачів різної природи в матеріалі покриття (рис.1(а, б)). При багатоступінчастому режимі затверджування адгезійна міцність для полімерної матриці становить 38МПа. Введення наповнювачів забезпечує збільшення адгезійної міцності до 62 - 66 МПа для діамагнітних сполук SiC, Al_2O_3 (при концентраціях 50-80 мас.ч. на 100 мас.ч. матриці) 1 до 76-79 МПа для парамагнітних сполук TiB_2, TiC (при концентраціях 80 мас. ч. та 30 мас. ч. на 100 мас. ч. матриці відповідно). При

дослідженні зразків встановлено, що руйнування клеєвої композиції, яка містить діамагнітні, а у деяких випадках – парамагнітні наповнювачі, носить адгезійно-когезійний характер, однак, у випадку з ЧШ спостерігається в більшості випадків когезійний розрив.

З рис.1(а) видно, що збільшення вмісту наповнювачів приводить до монотонного пониження адгезії (q>100 мас. ч. на 100 мас. ч. в'яжучого). При досягненні концентрації 200 мас.ч. тугоплавких сполук на 100 мас.ч. в'яжучого величина адгезійної міцності набуває значень, які на 25-30 МПа нижчі від оптимальних результів. Слід відмітити, що збільшення концентрації наповнювачів понад 100 мас.ч. матриці значно понижує технологічні характеристики при формуванні покриттів.

На рис.1,б приведені дані про кінетику зміни внутрішніх напружень із збільшенням концентрації тугоплавких сполук. Для полімерної матриці величина внутрішніх напружень становить 3.3 МПа. Видно, що залежність внутрішніх напружень від концентрації наповнювачів немонотонна. Введення наповнювачів у концентраціях 30-50 мас.ч. на 100 мас.ч. матриці приводить до різкого зниження внутрішніх напружень (для ЧШ: $\sigma_{вн}$ =1.5 МПа; для TiC: $\sigma_{вн}$ =2.2 МПа). Підвищення концентрації наповнювачів до 100-150 мас.ч. на 100 мас.ч. матриці спричиняє утворення максимумів кривих, надалі внутрішні напруження монотонно спадають.

Дані про концентраційну залежність внутрішніх напружень співставляли із концентраційною залежністю адгезійної міцності. Концентраційна залежність внутрішніх напружень антибатно корелює із зміною міцності. Досліди показують, що введення добавок в оптимальній кількості у склад епоксидної матриці спричиняє пониження в системі внутрішніх напружень при одночасному збільшенні адгезійної міцності (оптимальна концентрація для ЧШ - 30 мас.ч., для TiC - 80 мас.ч. на 100 мас.ч. матриці). При вмісті твердих сполук понад 150 мас.ч. на 100мас.ч. в'яжучого поряд з пониженням внутрішніх напружень спостерігається різке зменшення адгезійної міцності. Така монотонна залежність зміни внутрішніх напружень і міцності від співвідношення компонентів свідчить про протікання складних фізико-хімічних процесів при суміщенні компонентів.

Міжмолекулярна взаємодія між полімером і наповнювачем може протікати за різними механізмами. Введення наповнювача приводить до збільшення поверхні та об'єму пор, що свідчить про зменшення щільності заповнення і, відповідно, до значного впливу наповнювача на процеси структуроутворення. У випадку системи на термореактивній смолі ЕД-16 ефект збільшення міцності спостерігався при відносно високих концентраціях наповнювача (30-80 мас.ч.). При такому вмісті завершується утворення просторової сітки ланцюгів, що складається з частинок наповнювача. Таким чином, в системі є дві фази: просторова сітка наповнювача та орієнтована вздовж частинок полімерна матриця.

Висновки. Між молекулами адгезиву та субстрату виникають найрізноманітніші сили, починаючи від найбільш слабких дисперсійних і закінчуючи силами хімічної природи. Однак, існує певний вид специфічної взаємодії, можливість прояву якої до теперішнього часу майже не враховувалась. Це своєрідний поляризаційний зв'язок між феромагнітною поверхнею металу та наповнювачами в полімерах, який найкраще себе проявляє при введенні сполук TiB_2, TiC, ЧШ у полімерну матрицю.

Таким чином, дослідження показали переваги використання пара- та феромагнітних наповнювачів над діамагнітними. Введення сполук парамагнітної природи в оптимальній кількості дозволяє підвищити адгезійну міцність і понизити внутрішні напруження на 50-55%, і 45-50% відповідно.

Summary. In the work the possibility to use modified resin ED-16 as the bosis of polimeric matrix fox making polimeric–composition protective covering is examined. If is investigated the inflyense of quontity, chemical and magnetic nature of the fillers to adhesive properties and inner tension of the composition covering. If is found out the presence of magnetic adhesion on the board of phase division composition covering steel lining.

Література

1. Тищенко Г. П., Трофимокич А. Н. Повьшение долговечности пищевого оборудования. -М: Агропромиздат, 1985.- 224 с.
2. Костиков В. И. Углерод-углеродные композиционные материалы//Ж-л Всесоюзного хим. об-ва им. Менделеева. -1987 -№5.-С.16-18.
3. Соголова Т. И. //Ж-л Всесоюзного хим. об-ва им. Менделеева.-1976.-Т.21.- №5.-С.502-508.
4. Каргин В. А., Соголова Т. И., Раппорт Н. Я. К вопросу о механизме действия зародышеобразователей в кристализующихся полимерах//ДАН СССР.-1965.-Т.163.-№5.-С. 1194-1198.
5. Каргин В. А., Соголова Т. И., Шапошникова Т. К. Регулирование надмолекулярной структуры полимеров путём введения исскуственных зародышей кристализации//ДАН СССР.-1964.-Т.156.-№5.-С. .1156-1158.
6. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. М:Химия, 1969.- 318 с.