

УДК 667.64:678.026

А.В.Букетов<sup>1</sup>, П.Д.Стухляк<sup>1</sup>, І.В.Чихіра<sup>1</sup>, М.А.Долгов<sup>2</sup><sup>1</sup> Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя<sup>2</sup> Інститут проблем міцності ім. Г.С.Писаренка НАН України

## ДОСЛІДЖЕННЯ АБСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ФУНКЦІОНАЛЬНО-ГРАДІЄНТНИХ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ

*Досліджено абсорбційні властивості епоксидних одношарових і градієнтних композитів і покриттів на їх основі після витримки у агресивних середовищах води та бензину. Встановлено, що формування градієнтних покриттів підвищує хімічну стійкість композитів, стосовно полімерної матриці, на 45 – 50 % у воді та бензині. Розроблені градієнтні покриття рекомендовано для впровадження у виробництво для захисту від корозії устаткування, яке експлуатується у середовищі води та бензину.*

Ключові слова: *абсорбційні властивості, композити, середовище.*

Постановка проблеми. Підвищення ресурсу роботи технологічного обладнання, яке експлуатується в умовах впливу агресивних середовищ, є актуальною проблемою сьогодення. У цьому плані перспективним є застосування полімерних композитних матеріалів (КМ) і покриттів на їх основі для захисту машин і механізмів від корозії і спрацювання. Важливе місце серед спектру полімерних композитів з підвищеними експлуатаційними характеристиками займають матеріали на епоксидній основі. Відомо [1, 2], що епоксикомпозитні захисні покриття відзначаються поліпшеними адгезійними, когезійними, діелектричними властивостями, що визначає такі основні експлуатаційні характеристики, як хімічна стійкість і корозійна тривкість у агресивних середовищах. Зазначимо, що антикорозійні властивості захисних епоксикомпозитних покриттів визначаються в основному такими критеріями, як природа і вміст наповнювачів, температурно-часові режими формування та кількість функціональних шарів у покритті. У комплексі наведені вище критерії визначають діелектричні властивості, а, отже, і хімічну стійкість епоксикомпозитів і захисних покриттів на їх основі. При цьому важливе значення мають технологічні режими формування багатшарових покриттів. Показано [3], що при створенні антикорозійних покриттів необхідно формувати гібридний композит з високою адгезійною міцністю між шарами. Лише у цьому випадку можна отримати захисні покриття з поліпшеними когезійними, а, відповідно, і експлуатаційними характеристиками. У цьому аспекті цікавим, з наукової і практичної точки зору, є використання градієнтних покриттів, які містять адгезійний та функціональний шари. Оптимальні технологічні режими формування функціонально-градієнтних епоксидних композитів забезпечують створення захисних покриттів з поліпшеною адгезійною і когезійною міцністю. При цьому результати дослідження абсорбції градієнтних покриттів різного функціонального призначення на сьогодні є актуальними і перспективними для практичного застосування.

Мета роботи – встановлення закономірностей впливу природи, вмісту компонентів і режимів формування функціонально-градієнтних епоксидних композитів на абсорбційні властивості захисних покриттів.

Матеріали і методика дослідження. В якості об'єкта досліджень обрано епоксидний олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). Для полімеризації епоксидних композицій використовували затверджувач ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78). При формуванні покриттів з рівномірним розподілом двокомпонентного полідисперсного наповнювача у епоксидний зв'язувач вводили частки коричневого шламу (КШ) або карбиду кремнію з дисперсністю 63 мкм, а також діоксиду титану з дисперсністю 10-20 мкм. При формуванні градієнтних покриттів вводили водночас частки КШ, карбиду кремнію і діоксиду титану.

Покриття з рівномірним розподілом двокомпонентного полідисперсного наповнювача формували за такою технологією: дозування компонентів, гідродинамічне суміщення дисперсних часток і зв'язувача, введення отверджувача ПЕПА і затвердження композиції. Затверджували покриття за експериментально встановленим режимом, далі проводили дослідження зразків.

Градiєнтні покриття формували за такою технологією:

- формування адгезійного шару товщиною 100 мкм, який містить частки КШ і діоксиду титану; витримка упродовж 2 год. при температурі  $T = (293 \pm 2)$  К для забезпечення взаємодії між шарами градiєнтного покриття;

- нанесення корозійностійкого шару товщиною 200 мкм не пізніше, ніж за 2 год. після нанесення адгезійного шару, котрий містить карбід кремнію; витримка покриття упродовж 72 год. при температурі  $T = (293 \pm 2)$  К.

Хімічну стійкість КМ визначали шляхом занурення зразків у воду і бензин. Тривалість витримки зразків з розміром  $60 \times 10 \times 10$  мм у агресивних середовищах становила 30 діб при температурі  $T = (293 \pm 2)$  К. Зразки зважували на аналітичних вагах марки ВЛР-200 з точністю до  $\pm 0,001$  г до і після витримки у агресивних середовищах. Розрахунок проникності агресивних середовищ проводили за формулою:

$$\chi = \frac{b-a}{a} \cdot 100\%,$$

де:  $\chi$  - відносна зміна маси, %;  $a$ ,  $b$  - маса зразків до і після витримки у агресивному середовищі відповідно, г.

Обговорення результатів експерименту. Встановлено, що сорбція води епоксидними КМ істотно залежить від природи і когезійної міцності покриттів (рис. 1). Встановлено, що найбільш водостійкими є КМ наповнені КШ і карбідом кремнію, а для КМ, які містять частки діоксиду титану, характерна значна сорбція води. Встановлено, що на початковій стадії (до 10 діб) швидкість сорбції води покриттями незначна, а показник відносного приросту маси зразків становить  $\chi < 0,5\%$ . Початковий період характеризується постійним об'ємом КМ, незначними залишковими напруженнями і задовільними адгезійними властивостями. При збільшенні тривалості випробувань (10 – 50 діб) у результаті набухання КМ швидкість сорбції зростає і показник відносного приросту маси зразків становить  $\chi = 0,8 - 1,4\%$ , що викликає збільшення залишкових напружень і зниження міцності системи. При наблизненні значень сорбції води до максимуму ( $\chi = 1,0 - 1,5\%$ ) швидкість набухання зменшується, що зумовлено абсорбційною взаємодією води з полімером і активними центрами на поверхні часток наповнювача. При цьому відбувається заміщення зв'язків на межі поділу фаз "полімер – наповнювач", а також між макромолекулами полімеру на зв'язки типу "середовище – полімер". Адгезійні зв'язки у такому напруженому стані з часом руйнуються, утворюючи мікротріщини, оскільки, відповідно до розклинюючого ефекту Ребіндера, агресивне середовище, проникаючи в тріщину, зумовлює її подальший розвиток [4]. Отже, доведено, що швидкість дифузії води у полімерних КМ визначається переважно дифузією на межі поділу фаз "полімер – наповнювач" і зменшується зі збільшенням адгезійної міцності на межі поділу фаз "основа – покриття". На основі проведених досліджень визначені оптимальні наповнювачі КШ і карбід кремнію та їх критичний вміст у покритті, який становить 40 і 80 мас. ч. відповідно на 100 мас. ч. ЕД-20. Зазначимо, що отримані результати добре узгоджуються з результатами дослідження адгезійної міцності КМ. Зокрема, встановлено, що максимальною адгезійною міцністю відрізняються КМ, які містять частки КШ при вмісті 40 – 50 мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидної смоли ЕД-20.

Наступним етапом досліджень було визначення оптимального вмісту двокомпонентного полідисперсного наповнювача у захисних покриттях, які експлуатуються у агресивних середовищах. Зазначимо, що досліджували у агресивних середовищах відносну зміну маси матеріалів з рівномірним розподілом наповнювача у системі (КМ № 1 і КМ № 2), функціонально-градієнтних матеріалів (ФГМ № 1 і ФГМ № 2), а також вихідної ненаповненої епоксидної матриці (табл. 1). Результати експериментальних досліджень показали високу хімічну стабільність КМ на основі епоксидного зв'язувача у агресивних середовищах води та бензину. Показано, що відносна зміна маси матриці після витримки у агресивних середовищах води та бензину при температурі  $T = 293 \pm 2$  К упродовж 30 діб є максимальною серед усіх досліджуваних зразків і становить  $\varepsilon = 6,4\%$  та  $\varepsilon = 4,5\%$  відповідно. Встановлено, що введення у зв'язувач дисперсних часток підвищує хімічну стійкість покриттів. При цьому композити на основі епоксидного зв'язувача з частками КШ і  $TiO_2$  (КМ № 2) є хімічно стійкішими до впливу агресивних середовищ, порівняно з матеріалами, наповненими частками  $SiC$  і  $TiO_2$  (КМ № 1). Доведено, що для матеріалу КМ № 2, порівняно з вихідною матрицею, відносна зміна маси зменшується з  $\varepsilon = 6,4\%$  до  $\varepsilon = 4,9\%$  (після витримки у водяному середовищі) та з  $\varepsilon = 4,5\%$  до  $\varepsilon = 3,4\%$  (після витримки у середовищі

бензину) (табл. 1). Це викликано зменшенням відносного вмісту полімеру в об'ємі КМ і збільшенням шляху проникнення молекул корозійно-активних агентів при дифузії у об'єм матриці в результаті бар'єрного ефекту, який створюють дисперсні частки наповнювача [5].

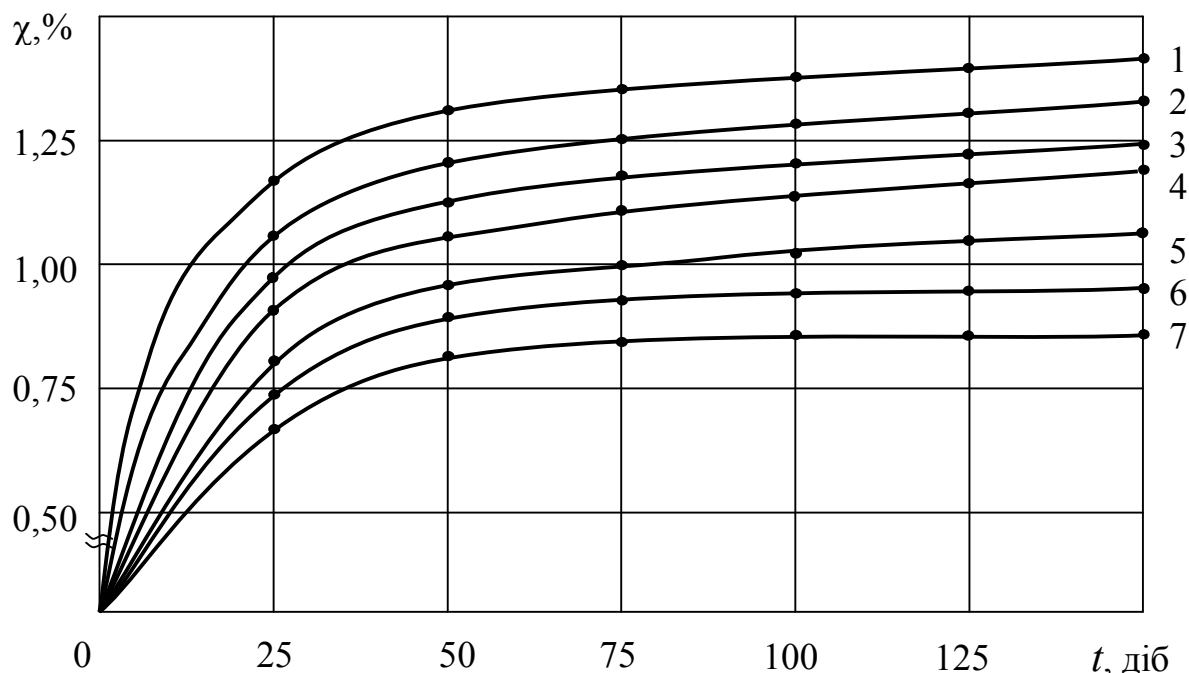


Рисунок 1 – Водопроникність матриці і КМ при вмісті наповнювачів на 100 мас. ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 і 10 мас. ч. ПЕПА: 1 - матриця, 2 -  $TiO_2$  (40 мас. ч.), 3 -  $TiO_2$  (60 мас. ч.); 4 - КШ (60 мас. ч.); 5 - SiC (60 мас. ч.); 6 - КШ (40 мас. ч.); 7 - SiC (80 мас. ч.).

Таблиця 1

Відносна зміна маси матеріалів після їх витримки у агресивних середовищах (при температурі  $T = 293 \pm 2$  К упродовж 30 діб)

Вид матеріалу	Наповнювач (вміст, мас. ч.)		Відносна зміна маси, $\epsilon$ , %	
	основний	додатковий	вода	бензин
Матриця	–	–	6,4	4,5
КМ № 1	SiC (80)	$TiO_2$ (20)	5,3	3,3
КМ № 2	КШ (40)	$TiO_2$ (60)	4,9	3,4
ФГМ № 1	КШ (60) + $TiO_2$ (20) + SiC (60)		3,8	2,4
ФГМ № 2	КШ (40) + $TiO_2$ (60) + SiC (80)		3,3	2,1

Примітка. ФГМ – функціонально-градієнтний матеріал

Результати випробувань показали, що формування градієнтних покриттів, які містять частки КШ,  $TiO_2$  і SiC, підвищує хімічну стійкість композитів, стосовно полімерної матриці, на 45 – 50 % у воді та бензині. Встановлено, що у агресивних середовищах найбільшою хімічною стійкістю відзначаються композити ФГМ № 2, позаяк їх відносна зміна маси після витримки у воді і бензині упродовж 30 діб становить  $\epsilon = 3,3$  % та  $\epsilon = 2,1$  % відповідно (табл. 1). На наш погляд, це зумовлено такими причинами.

По-перше. Попередньо, використовувачи метод математичного планування експерименту, встановлено критичний вміст трикомпонентного полідисперсного наповнювача у системі. Введення у зв'язувач часток за такого вмісту (при формуванні ФГМ № 2) забезпечує переведення максимального об'єму полімера у стан зовнішніх поверхневих шарів [5]. Це підвищує когезійну міцність епоксикомпозитів, що, у свою чергу, попереджує абсорбцію води і молекул активних реагентів на поверхні гідрофільних оксидів у вигляді гідроксильних груп, які знаходяться у водневих зв'язках.

По-друге. У методиці було зазначено, що при формуванні градієнтних композитів поверхневий шар наносять не пізніше, ніж через дві години після формування адгезійного шару. Такий технологічний режим формування ФГМ забезпечує міжшарову взаємодію, що поліпшує

когезійну міцність матеріалу в цілому. Водночас адгезійний шар поліпшує взаємодію покриття з основою, що попереджує можливість проникнення агресивних середовищ у місці поділу фаз "покриття – основа" (підплівкова корозія), а поверхневий корозійностійкий шар попереджує проникність середовища ззовні.

Підтвердженням наведеному вище механізму абсорбції композитами агресивних середовищ є результати аналізу методом оптичної мікроскопії зовнішнього вигляду зразків з покриттями, витриманих у агресивному середовищі води упродовж 360 діб. Встановлено існування підплівкової корозії у зразках, де як покриття використано вихідну епоксидну матрицю. Показано, що у таких зразках відбулося відшарування, а потім відокремлення покриття від основи (рис. 2, а). Крім того, спостерігали потемніння країв тріщин у матеріалі. Наведені результати свідчать про перебіг двох видів корозії: підплівкової (на межі поділу фаз "покриття – основа") і проникнення зовнішнього середовища у об'єм полімеру.

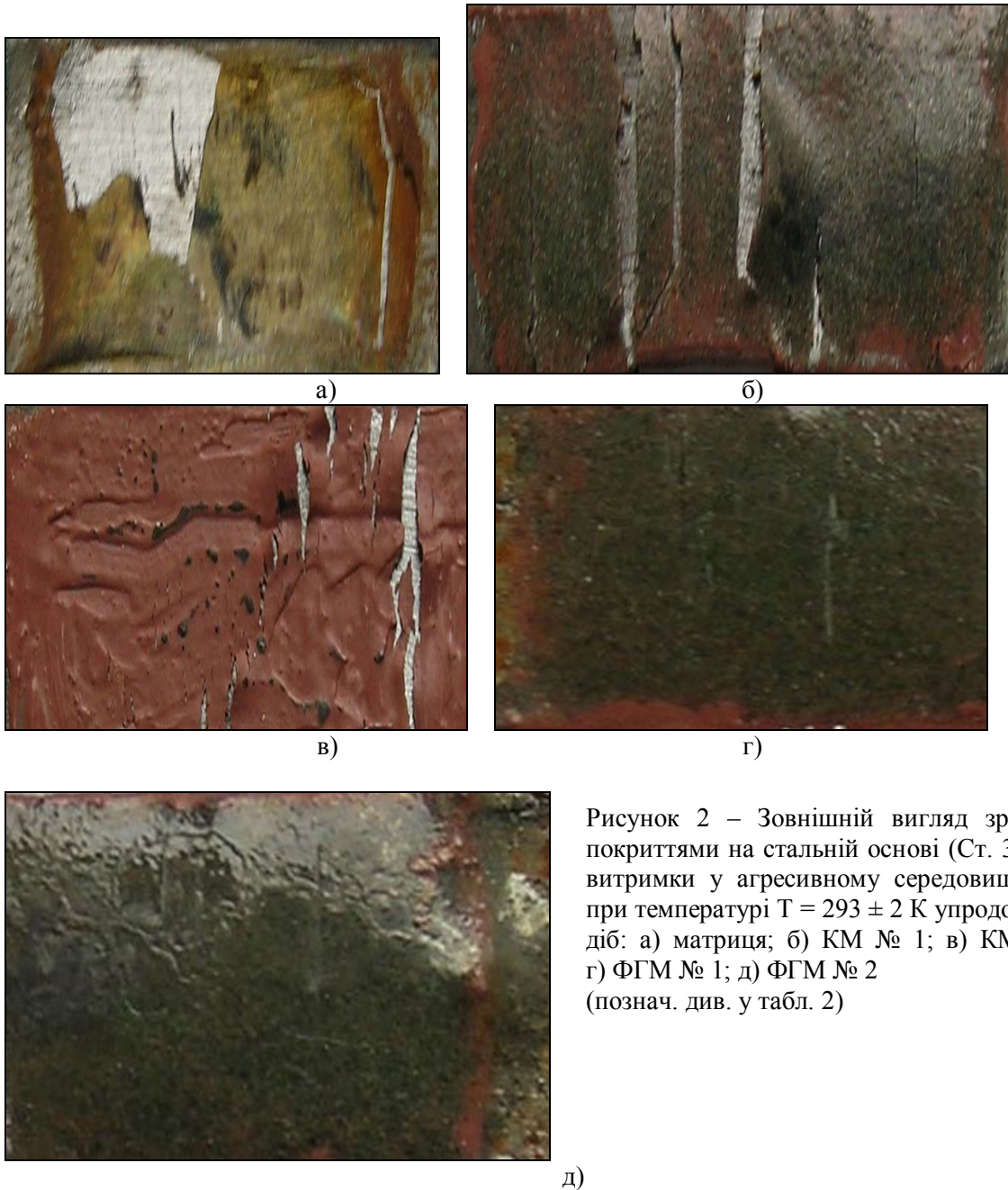


Рисунок 2 – Зовнішній вигляд зразків з покриттями на сталевій основі (Ст. 3) після витримки у агресивному середовищі води при температурі  $T = 293 \pm 2$  К упродовж 360 діб: а) матриця; б) КМ № 1; в) КМ № 2; г) ФГМ № 1; д) ФГМ № 2 (познач. див. у табл. 2)

При аналізі зразків КМ № 1 і КМ № 2 після витримки у воді встановлено розтріскування покриттів, що свідчить про втрату їх захисних властивостей (рис. 2, б, в). Водночас аналіз поверхні зразків з покриттями ФГМ № 1 і ФГМ № 2 свідчить про хімічну стабільність матеріалів у

середовищі води. При цьому встановлено, що на краях поверхні покриття ФГМ № 1 присутні продукти корозії, а у центральній частині зразка спостерігали поперечні мікротріщини, що свідчить про перебіг корозійних процесів (рис. 2, г). Водночас для зразка, що містить ФГМ № 2, після витримки у воді спостерігали характерне потемніння покриття, однак слід відмітити суцільність поверхні адгезиву, що свідчить про його високі захисні властивості.

Висновки. У роботі досліджено абсорбційні властивості епоксикомпозитних одношарових і функціонально-градієнтних композитів і покриттів на їх основі після витримки у агресивних середовищах води та бензину. Встановлено, що формування градієнтних покриттів, які містять частки КШ,  $TiO_2$  і  $SiC$ , підвищує хімічну стійкість композитів, стосовно полімерної матриці, на 45 – 50 % у воді та бензині. Встановлено, що у агресивних середовищах найбільшою хімічною стійкістю відзначаються композити, які містять епоксидний діановий олігомер ЕД-20 – 100 мас.ч., твердник ПЕПА – 10 мас.ч., дисперсні частки коричневого шламу – 40 мас.ч., діоксиду титану – 60 мас.ч. і карбиду кремнію – 80 мас.ч. Відносна зміна маси після витримки у воді і бензині упродовж 30 діб становить  $\varepsilon = 3,3\%$  та  $\varepsilon = 2,1\%$  відповідно. Розроблені функціонально-градієнтні покриття можна рекомендувати для впровадження у виробництво для захисту від корозії устаткування, яке експлуатується у середовищі води та бензину.

1. Apicella A. Effect of thermal history on water sorption, elastic properties and the glass transition of epoxy resins / A.Apicella, L.Nicolais, G.Astarita, E.Drioli // Polymer.- 1979.- V.20, No9.- P.1143-1148.
2. Diamant Y. The effect of network structure on moisture absorption of epoxy resins / Y.Diamant, G. Marom, L.J.Broutman // Journal of Applied Polymer Science.- 1981.- V.26, No9.- P.3015-3025.
3. Патент № 53999. Україна, МПК C09D5/00. Полімеркомпозитне зносостійке покриття / А.В.Букетов, П.Д. Стухляк, А.Г. Микитишин, М.М. Митник (Україна).-№ 2002043096; Заявл. 16.04.2002; Опубл. 17.02.2003, Бюл. №2. – 6с.
4. Богданович П.Н. Трение и износ в машинах / П.Н.Богданович, В.Я.Прушак: Учеб. для вузов.- Мн.: Высш. шк., 1999.-374с.
5. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Кальба Є.М. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів.-Тернопіль: Збруч, 2005.-182с.