

УДК 621.869

С.Е. Селиванов, С.Н. Тригуб

Херсонская государственная морская академия

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА НА ЕГО МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В работе на созданной экспериментальной установке проводились эксперименты по физической модификации ПМ и исследовались механических свойств этих материалов до и после термообработки.

Постановка проблемы. Широкое распространение в строительной практике получили полимерные (ПМ), в том числе композиционные материалы. Однако наряду с многочисленными достоинствами и зачастую уникальными свойствами полимерные строительные материалы (ПСМ) обладают большим недостатком – сравнительно высокой горючестью, что в значительной мере ограничивает их применение в новых конструкторских разработках. Поэтому по мере расширения области применения ПСМ в современном строительстве всё большую актуальность приобретает проблема снижения горючести этих материалов как обязательного условия обеспечения пожарной безопасности.

Анализ последних исследований и публикаций. В настоящее время уже предложено весьма большое количество способов снижения горючести ПМ и ПСМ; они описаны в обширной литературе (монографиях и специальных статьях). Традиционные способы снижения горючести ПМ можно подразделить на следующие группы [1, 2, 3, 4, 5]: введение замедлителей (ингибиторов) горения (антипиренов) и их смесей (антипирирующих составов); введение негорючих наполнителей, обычно неорганической природы; синтез негорючих полимеров и ПМ; химическая модификация полимеров; физическая модификация полимеров.

Все группы традиционных способов снижения горючести ПМ широко рассмотрены в литературе, каждый из которых обладает определенными достоинствами и недостатками. Отметим, что исследователи часто используют метод химической модификации для снижения горючести эпоксидных композиций применяя антипиреновые добавки, во многих случаях в виде порошков, которые, как правило, влияют на технологию изготовления и механические свойства материала. Достигнутый в последнее время прогресс в изучении влияния процессов, протекающих в поверхностном слое ПМ [6], на воспламенение и горение этих материалов и признание определяющей роли поверхностного слоя в формировании показателей горючести ПМ позволили разработать нетрадиционные методы снижения горючести ПМ и ПСМ, оказавшиеся во многих случаях более эффективными и экономичными по сравнению с традиционными.

Целью настоящей работы является лучевая модификации поверхности полимерных материалов и исследования механических свойств этих материалов до и после термообработки.

Экспериментальная установка и методика исследования.

Экспериментальные исследования проводились как с пленочными образцами эпоксидной композиции, так и с пластинками параллелепипедной формы изготавливаемые путем заливки исследуемых эпоксидных композиций в специальном приспособлении из тефлона и отверждаемые по заранее выбранному режиму. После отверждения проводятся исследования с ПМ.

Схема и экспериментальной установки по термической обработки полимерных материалов представлены на рис. 1.

Термическая обработка отвержденных эпоксиаминных композиций в виде пластин (3) закрепленных в держателе (4) проводится тепловыми или дугоразрядными источниками света (2) с отражателями (1), создающими радиационный П-образный поток с определенной регулируемой плотностью мощности на поверхности материала, с помощью автотрансформатора (8) с вольтметром (9).

Температура на поверхности образца измеряется ХА₆₈- преобразователем (5) подключенный к электронному потенциометру (6). Спай преобразователя помещается в центре поверхности образца.

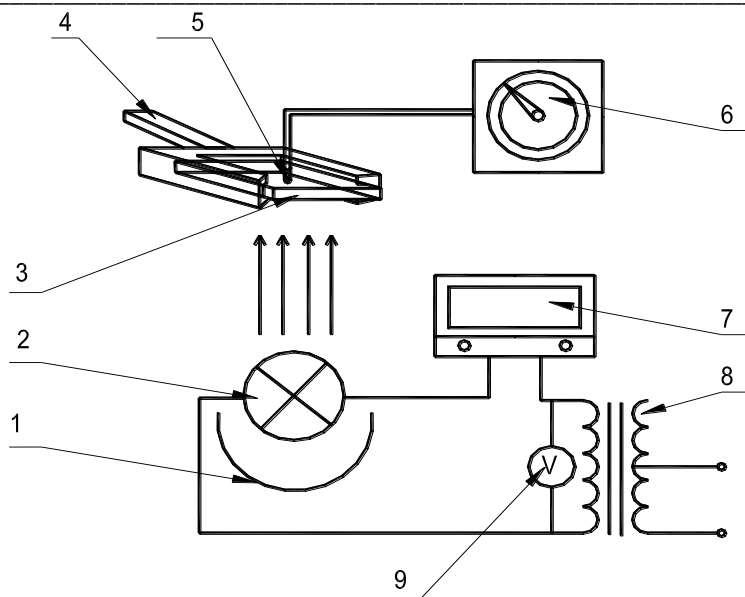


Рис. 1. Схема экспериментальной установки по термообработке полимерных материалов

Как только включается источник света, и радиационный поток попадает на подвешенный с помощью держателя образец, происходит отсчет времени воздействия потока на образец, с помощью электронного счетчика времени (7).

Опыты проводились с заданным временем термообработки.

Термообработка проводилась на воздухе при температуре превышающей температуру стеклования эпоксидных смол на 20 – 50 град (к примеру, температура стеклования диановой смол – 453 К, ДГЭР – диглицидиловый эфир резорцина – 423 К [7]).

После термообработке ПМ была поставлена задача исследования механических свойств материала до и после термообработки без введения в них антипиреновых добавок.

При определении механических свойств материала используют законы сопротивления материалов – науки о прочности и деформативности элементов. Известно, что внешние силы, действующие на материальное тело, стремятся деформировать его. В ответ на их действие в материале возникают внутренние силы, препятствующие деформации материала, в результате чего вся система остается в равновесии. Мерой этих внутренних сил служит напряжение. Если действующие силы направлены по нормали к образцу (сжатие), то в нем возникают нормальные

напряжения σ , одинаковые по всему поперечному сечению. Значение напряжения σ ($\frac{Н}{м^2}$) в

этом случае рассчитывается по формуле $\sigma = \frac{F}{S}$, где F – сила, приложенная к образцу, Н; S – площадь поперечного сечения образца, $м^2$.

Относительная деформация ε образца при данном значении напряжения σ будет равна $\varepsilon = \frac{\sigma}{E}$, где E – модуль упругости (или модуль Юнга) материала образца, МПа. Для различных материалов модуль упругости различен. Чем ниже модуль упругости, тем легче деформируется материал.

Основной характеристикой механических свойств материала является прочность – способность материала (образца) сопротивляться разрушению при действии внешних сил, вызывающих деформации и внутренние напряжения в материале. Прочность материалов характеризуется пределом прочности R , т.е. наибольшим напряжением σ в материале, соответствующим нагрузке, при которой происходит либо разрушение образца, либо изменение линейных размеров (деформация) образца.

Испытания эпоксидных композиций на осевое сжатие образца проводились на прессе с гидравлическим приводом до и после их термообработки.

Методика проведення испытаний проводиться следующим образом: станина преса вместе с траверсой и двумя стойками служит основанием для всего механизма и опорой для неподвижной плиты. Нагружающий механизм, который создает на подвижной плите преса требуемое усилие на образец производится с помощью поршня на котором помещается нижняя подвижная плита преса. Поршень имеет относительно большую площадь S , поэтому по закону Паскаля давление масла P_M создает на поршень большое усилие: $P = P_M S$.

Главной проблемой при проведении испытаний на сжатии плоских образцов стал выбор способа приложения нагрузки и обеспечение разрушения образца от сжатия. При нагружении только нормальными усилиями по торцам образца практически невозможно обеспечить полный контакт между опорной поверхностью образца и поверхностью пуансона преса, следствием чего является преждевременное разрушение образца. При нагружении образца одними лишь касательными усилиями, передача сжимающих усилий тоже является несовершенной, особенно в случае применения плоских клиньев. Наиболее рациональным явилось комбинированное нагружение – нормальными усилиями по торцам образца и касательными усилиями по боковым граням образца. При комбинированном нагружении угол наклона клиновидных вкладышей захватов выбирается из условий распределения нагрузки по торцам и боковым граням образца. Экспериментально установлено, что боковое раздавливание образца исключено, когда нагрузка по торцам его составляет 45 – 50 % от разрушающей (в случае отсутствия боковой нагрузки). В действующем приспособлении угол наклона составляет 14 – 17°. Концевые части образца защищены накладками.

Пресс оборудован индикаторным устройством для измерения деформаций при сжатии и позволяет давить (без толчков и сотрясений) на образец равномерно, обеспечивая деформацию образца со скоростью 5 мм/мин, до его разрушения или 10 % – ной линейной деформации.

Образцы устанавливают строго на середину нижней плиты преса, имеющей разметку для центровки образца. Верхнюю плиту приближают к образцу так, чтобы между ними бы небольшой зазор.

Для измерения действующего на образец усилия применено рычажно-маятниковое силоизмерительное устройство. В рычажно-маятниковом силоизмерителе давление масла на плечо рычага уравнивается отклоняющимся от положения равновесия маятником. Маятник соединен с указательной стрелкой, показывающей измеряемое усилие на шкале.

Убеждаемся, что предел измерения нагрузки на пресе установлен правильно. Для этого проверяем соответствие установки рычага переключения диапазонов измерения требуемому пределу. Указательная стрелка силоизмерителя должна стоять на нуле, а фиксирующая – быть на нуле или сдвинута так, чтобы предельная ожидаемая нагрузка соответствовала большему числу делений, чем то, против которого она установлена.

После включения преса следят за исчезновением зазора, оставленного между верхней гранью образца и плитой преса, и за началом движения указательной стрелки силоизмерителя. Опытным путем устанавливается требуемая скорость нагрузки.

Момент разрушения образца устанавливают по началу обратного движения указательной стрелки силоизмерителя при работающем нагружающем устройстве. Предельную (разрушающую) нагрузку устанавливают по положению фиксирующей стрелки. За предельную нагрузку принимают наибольшее число делений, достигнутое движущейся стрелкой.

Для вычисления предела прочности при сжатии определяют разрушающую силу $F_{раз}$ непосредственно по силоизмерителю. Площадь сечения образца S , параллельного плитам преса, устанавливают по результатам обмера, производимого перед испытанием.

Для исследования использовались образцы следующего состав системы, массовых частей: ЭД–20–100, ТЭА–15, ДБФ–10 (горячего отверждения); ЭД–20 + ПЭПА – холодного отверждения; ЭД–20 + МФДА, а также состав эпоксидной смолы ДГЭР (дициглицидиловый эфир резорцина) 100 + МФДА – 15 и ДГЭР + ПЭПА.

Результаты испытаний. На рис. 2 представлены диаграмма, напряжения σ – деформация $\varepsilon_{сж}$ при сжатии отвержденных эпоксидных смол до и после термообработки.

Значения деформативно-прочностных характеристик эпоксидных систем, отвержденных различными отвердителями, до и после термообработки приведены в таблице 1.

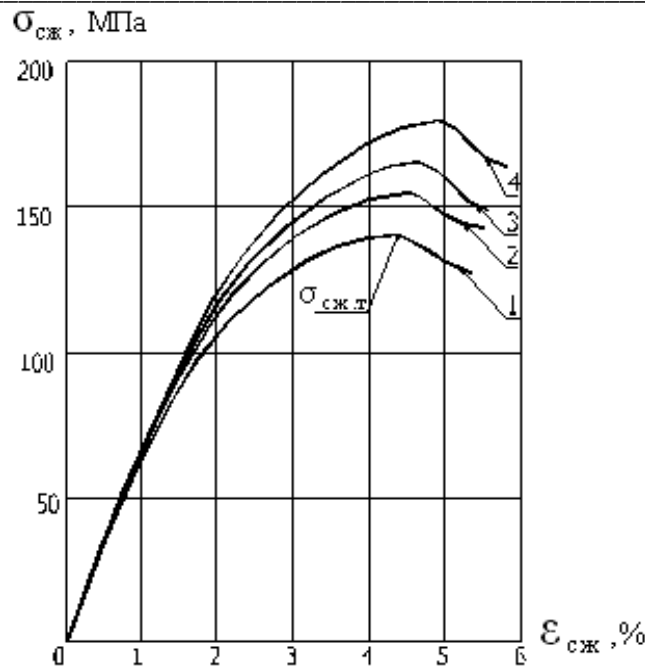


Рис. 2. Диаграмма напряжения σ – деформации $\epsilon_{сж}$ при сжатии:

$\sigma_{сж.т}$ – физический предел текучести при сжатии.

- 1 – ДГЭР+МФДА (1:1) – до термообработки;
- 2 – ДГЭР+МФДА (1:1) – после термообработки;
- 3 – ЭД–20+ТЭА – до термообработки;
- 4 – ЭД–20+

Таблица 1

Механические свойства эпоксидных систем до и после термообработки

№ п/п	Система	Сжатие		
		Деформация ϵ , %	Предел прочности $\sigma_{сж}$, МПа	Модуль упругости E , МПа
	2	3	4	5
До термообработки				
1	ДГЭР+МФДА (1:1)	4,4	140	3150
2	ЭД–20+ТЭА	4,7	165	3480
1	2	3	4	5
После термообработки				
1	ДГЭР+МФДА (1:1)	4,6	155	3350
2	ЭД–20+ТЭА	5,0	180	3600

Из данных таблицы 1 видно, что термообработка на воздухе в течение 7 часов при температуре 473 К, превышающая температуру стеклования, приводила к возрастанию предела прочности, что свидетельствует о высокой эффективности термической модификации поверхности ПМ без введения в них антипиреновых добавок.

Для выяснения влияния термообработки эпоксидного материала на их механические свойства при растяжении изготавливаются образцы, путем заливки полимерной композиции в специальную оправку. После отверждения образца и извлечения его из оправки образец имеет вид

замкнутого контура (в виде "эллипса"), т.е. состоящего из двух полуколец, имеющих одинаковый внутренний диаметр, соединенных между собой прямолинейными параллельными участками.

Перед испытанием на растяжение производится механическая обработка рабочих зон извлеченного образца, измеряются его геометрические размеры и затем маркируется.

Испытания проводятся на универсальной машине Р-5.

Методика проведения испытаний проводится следующим образом: нагружение образцов производится при помощи жестких полудисков диаметром $7,6 \cdot 10^{-2}$ м, шириной $4 \cdot 10^{-2}$ м. Для уменьшения трения между контактируемыми поверхностями на внешнюю часть полудисков наносится слой смазки "Циатим-201". Увеличение нагрузки при растяжении осуществляется непрерывно вплоть до разрушения.

Измерение деформаций рабочих зон образцов проводится с помощью индикаторов часового типа с ценой деления $1 \cdot 10^{-5}$ м, установленных в специальных захватах на обоих прямолинейных участках с базой $5 \cdot 10^{-2}$ м. Показание индикаторов дублируется проволочными тензодатчиками сопротивления базой $2 \cdot 10^{-2}$ м, подключенными к измерителю деформацией АИД-4.

По результатам испытаний построена диаграмма напряжения $\sigma_{\text{раст}}$ – деформация $\varepsilon_{\text{раст}}$ при растяжении, которая представлена на рис. 4.7, а результаты даны в таблице 1. с тем же составом эпоксидных систем, которые использовались для выше описанных исследований,

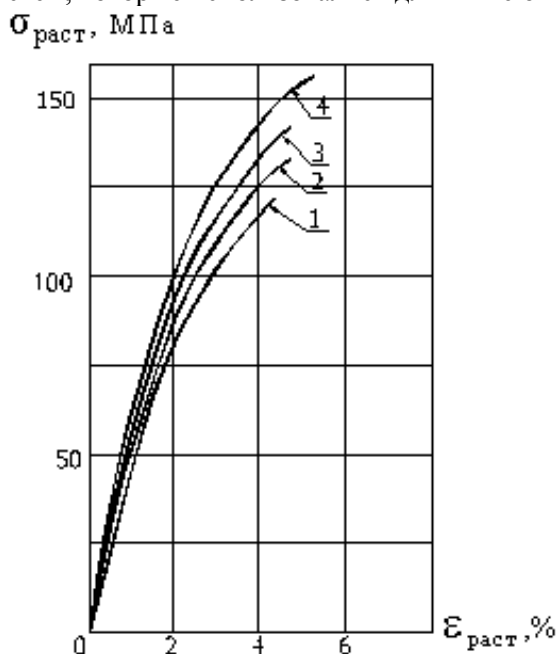


Рис. 3. Диаграмма напряжения σ — деформации $\varepsilon_{\text{раст}}$ при растяжении

- 1 – ДГЭР+МФДА (1:1) – до термообработки;
- 2 – ДГЭР+МФДА (1:1) – после термообработки;
- 3 – ЭД-20+ТЭА – до термообработки;
- 4 – ЭД-20+ТЭА – после термообработки.

Таблица 2

Механические свойства эпоксидных систем до и после термообработки

№ п/п	Система	Растяжение		
		Деформация ε , %	Предел прочности $\sigma_{\text{сж}}$, МПа	Модуль упругости E , МПа
До термообработки				
1	ДГЭР+МФДА (1:1)	3,9	117	3000
2	ЭД-20+ТЭА	4,2	140	3330

После термообработки

1	ДГЭР+МФДА (1:1)	4,0	126	3150
2	ЭД-20+ТЭА	4,3	150	3500

Вывод. Из проведенных экспериментов видно, что термообработка затрагивает поверхность полимерного материала, образуется уплотненный карбонизованный (углеродный) слой, и тем самым улучшаются эксплуатационные свойства материала.

1. Кодолов В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1976. – 157 с.
2. Асеева Р. М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. – М.: Наука, 1981. – 280 с.
3. Lyons J.W. The chemistry and uses fire retardants. – N.-Y.: Wiley Intersci., 1979. 462 p.
4. Nilado C.J. Flammability Handbook for Plastics. – Stamford Conn., 1969. – 164 p.
5. Fujii H.// Japan Plait. Age, 1974 v. 12 №2, p. 15 – 26.
6. Повстугар В.И., Кодолов В.И. Михайлова С.С. Строение и свойства поверхности полимерных материалов. – М.: Химия, 1988. – 192 с.
6. Лапицкий В.А., Крицук А.А. Физико-механические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков. – Киев: Наукова думка, 1986. – 93 с.