

П. Савчук

Доцент, канд. техн. наук,
Луцький національний
технічний університет,
м. Луцьк

А. Косторнов

Академік НАН України,
д-р техн. наук,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України,
м. Київ

В. Кашицький

Канд. техн. наук

І. Галка

Інженер

Луцький національний
технічний університет,
м. Луцьк

УДК 621.763:678.686

ВПЛИВ ШТУЧНО СТВОРЕНИХ ТЕПЛОВИХ ПОТОКІВ НА СТРУКТУРУ Й ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ ПОЛІМЕРІВ

Проаналізовано вплив інтенсифікованого повітряного потоку на фізико-механічні характеристики і ступінь структурування епоксидного полімеру при різних режимах температурного навантаження. Показано ефективність додаткового термічного оброблення композитів в аеродинамічній печі на стадії їх отримання.

епоксидний полімер, твердник, властивості, гель-фракція, внутрішнє напруження, аеродинамічна піч

Оптимальний режим тверднення епоксидних композицій забезпечує отримання матеріалу з потрібними функціональними властивостями та експлуатаційними характеристиками. Інтенсивний тепловий вплив у процесі формування виробів приводить до підвищення ступеня зшивання системи, ініціює протікання релаксаційних процесів, що супроводжується покращанням фізико-механічних властивостей з досягненням межі оптимуму при східчастому режимі тверднення [1 — 3].

Такі епоксидні полімери мають розвинуту тривимірну сітчасту структуру, внаслідок чого для них характерна підвищена міцність, теплостійкість та ударна в'язкість. Східчасте або повільне охолодження епоксидних полімерів забезпечує істотне зниження залишкових напружень у результаті релаксації напружень і перегрупування надмолекулярних структур. При збільшенні швидкості охолодження відбувається ріст цього параметра через

гальмування релаксаційних процесів, що пов'язані з перерозподілом напружень.

Для отримання нових захисних покриттів з високими фізико-механічними характеристиками на основі епоксидних полімерів при їх формуванні на великих за об'ємом поверхнях було запропоновано використання аеродинамічних теплових потоків. При цьому насамперед було досліджено вплив повітряного потоку в аеродинамічній печі та температурно-часових режимів оброблення на механічні характеристики та ступінь структурування епоксидного полімеру.

Матеріали та методи досліджень. Як вихідний матеріал використано епоксидно-діанову смолу марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84) та твердник поліетиленполіамін (ПЕПА, ТУ 6-02-594-70).

Твердість матеріалу визначали за методом Брінеля (ГОСТ 1786-80).

Внутрішні напруження визначали консольним методом за ГОСТ 13036-67. Покриття наносили на основу з пружної сталі з відомими фізико-механічними характеристиками, розміром 80×15 мм та товщиною 0,25 — 0,3 мм.

Ступінь тверднення матеріалів і покриттів визначали за вмістом гель-золь-фракції. Екстракцію зразків у формі пластин розміром 40×70 мм товщиною до 0,5 мм проводили в ацетоні протягом 8 годин з наступним сушінням при температурі 393 К до сталої маси. Масу зразків до і після екстракції визначали на аналітичних лабораторних вагах з точністю до 0,0001 г.

Наявність дефектів у системі досліджували на модульному комплексі Dimic 1000, що являє собою цифрову оптичну 3D-систему аналізу зображень [4].

Фрактограми зламу аналізували на скануючому електронному мікроскопі SUPERPROBE 733 (фірми JEOL, Японія) при пришвиджувальній напрузі 25 кВ. Для дослідження мікроструктури за допомогою електронного мікроскопа застосовували напівпрямий метод досліджень. При використанні такого методу застосовують плівки-відбитки (репліки) товщиною 10 — 100 нм, які повністю відтворюють рельєф поверхні шліфа. Перед зняттям реплік структури досліджували за допомогою оптичного мікроскопа, під час чого на поверхні відзначали характерні місця. З відмічених зон надалі знімали репліки, які відтіняли золотом.

Залежно від об'єму зразків розраховували кількісний вміст твердника у масових частинах на 100 мас. ч. епоксидної смоли ЕД-20. Систему формували методом гідродинамічного суміщення компонентів. Сформовану композицію наносили на підготовлену поверхню або заливали у спеціальні форми. Поверхню попередньо обробляли абразивом для досягнення потрібної шорсткості і знежирювали ацетоном.

Оброблення композиції проводили в сконструйованій аеродинамічній печі, яка являє собою сушильну шафу з розміщеним у ній вентилятором. При цьому діаметр лопатей становив 18 см, а частота їх обертання — 1600 об/хв.

При випробуваннях вибрано такі режими отримання епоксидного полімеру: №1 — формування на повітрі протягом 24 годин ($t_k=18\text{ }^\circ\text{C}$); №2 — формування в аеродинамічній печі протягом 8 годин з увімкненим вентилятором без вмикання нагрівних елементів печі

($t_k=30\text{ }^\circ\text{C}$); №3 — формування в аеродинамічній печі протягом 2 годин з увімкненим вентилятором та нагрівними елементами ($t_k=50\text{ }^\circ\text{C}$); №4 — формування в аеродинамічній печі без увімкненого вентилятора протягом 2 годин ($t_k=40\text{ }^\circ\text{C}$); №5 — формування в аеродинамічній печі без увімкненого вентилятора протягом 4 годин ($t_k=50\text{ }^\circ\text{C}$).

Результати досліджень та їх обговорення. Для встановлення ефективності дії аеродинамічного теплового потоку проведено дослідження впливу вмісту твердника і режиму формування на твердість епоксидного полімеру (рис. 1). Показано, що для режимів №1, №2 та №5 підвищення вмісту твердника призводить до зростання досліджуваної характеристики, що пов'язане з утворенням більшої кількості вузлів зшивання. Застосування режиму №3 є оптимальним, оскільки при цьому зафіксовано найвище значення твердості при вмісті твердника 12 мас. ч. ($H_B=284,52\text{ МПа}$).

При зменшенні інтенсивності теплового впливу (режим №4) та збільшенні вмісту ПЕПА від 11 мас. ч. до 12 мас. ч. відбувається зниження досліджуваної характеристики та подальший її незначний ріст при введенні твердника 13 мас. ч.

Найвищі значення ступеня структуровання (рис. 2) зафіксовано для режиму №3 при вмісті твердника 13 мас. ч. ($G=88,7\%$). Це пов'язано з утворенням максимальної кількості хімічних зв'язків та впливом температурного чинника ($50\text{ }^\circ\text{C}$), який інтенсифікував рухливість сегментів макромолекул. Найнижча структурованість епоксидних полімерів характерна при режимах №1 та №2, що свідчить про недостатній тепловий вплив ($18\text{ }^\circ\text{C}$ та $30\text{ }^\circ\text{C}$ відповідно) на систему. Для цих режимів спостерігаються найнижчі значення ступеня структуровання при вмісті твердника 11 мас. ч. і 12 мас. ч., що пов'язано з недостатньою його кількістю в епоксидному полімері. Для режиму №4 зафіксовано різке (в 1,2 рази) зростання ступеня структуровання в інтервалі вмісту ПЕПА 11 — 13 мас. ч., що зумовлено оптимальним стехіометричним співвідношенням інгредієнтів системи. При режимі №5 відбувається поступове зростання показника зі збільшенням вмісту твердника.

Найвищі внутрішні напруження (рис. 3) зафіксовано для режиму №5 з вмістом ПЕПА 13 мас. ч. ($\sigma_{\text{вн}}=0,520$

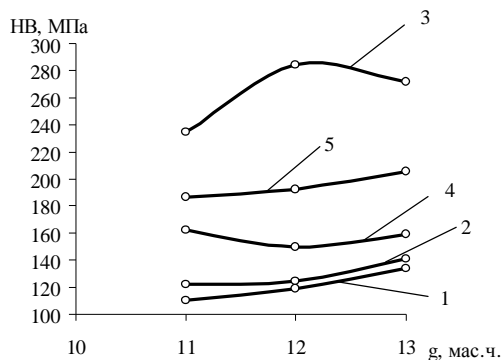


Рис. 1. Вплив кількості твердника на твердість епоксидного полімеру при режимах формування: 1 — №1, 2 — №2, 3 — №3, 4 — №4, 5 — №5

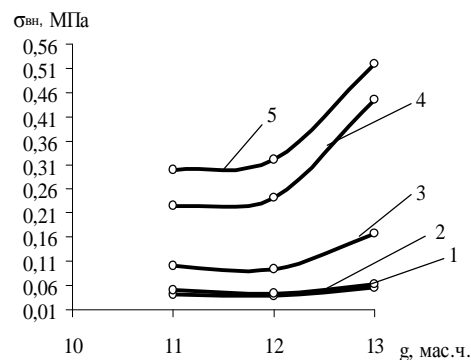


Рис. 2. Вплив кількості твердника на вміст гель-фракції епоксидного полімеру при режимах формування: 1 — №1; 2 — №2; 3 — №3; 4 — №4; 5 — №5

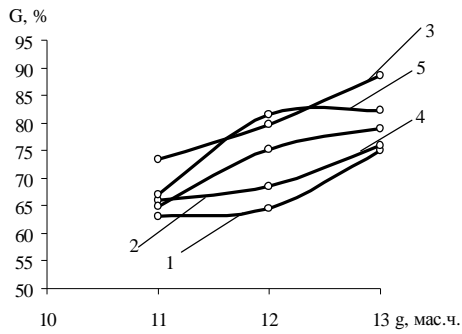


Рис. 3. Вплив кількості твердника на внутрішні напруження епоксиполімеру при режимах формування: 1 — №1; 2 — №2; 3 — №3; 4 — №4; 5 — №5

МПа), а найнижчі — для режиму №1 при вмісті твердника 12 мас. ч. ($\sigma_{\text{вн}}=0,038$ МПа). Подальше підвищення його вмісту супроводжується зростанням досліджуваної характеристики. Високі внутрішні напруження пов'язані з локальним зшиванням макромолекул матриці, при цьому процес відбувається хаотично та нерівномірно, відповідно, частина системи знаходиться у напруженому стані [5]. Це підтверджено також результатами фрактографічного аналізу.

Висновки. Експериментально встановлено, що збільшення вмісту ПЕПА приводить до підвищення внутрішніх напружень в епоксиполімерній системі. При режимах №1 та №2 спостерігається обмежена рухливість сегментів макромолекул при високому ступені структурованості, і, як наслідок, — зменшення твердості матеріалу через сповільнені релаксаційні процеси. Термічне оброблення при режимі №3 ініціює формування просторової сітки епоксидного полімеру з незначними внутрішніми напруженнями, що забезпечує високі фізико-механічні характеристики.

Встановлено, що температура 50 — 60 °С (режим №3) є оптимальною для епоксидних полімерів, оскільки при цьому режимі термічного оброблення досягається висока рухливість конгломератів макромолекул матриці, що приводить до зниження внутрішніх напружень у системі, оскільки формування просторової сітки епоксидного полімеру відбувається рівномірно, з достатнім часом для конформаційних перетворень.

Оптимальні фізико-механічні характеристики отримано при формуванні епоксидних композицій в аеродинамічній печі при введенні ПЕПА 12 мас. ч. (режим №3), оскільки він забезпечує максимально повне структуровання ($G=79,8$ %) та високу твердість ($HВ=284,52$ МПа) матеріалу.

Таким чином, експериментально підтверджено доцільність використання аеродинамічних теплових потоків при формуванні епоксидних полімерів, що приводить до покращання фізико-механічних характеристик за рахунок створення сприятливих умов для структуровання матеріалу й досягнення оптимальних властивостей.

Отримані результати використані при розробленні захисних зносо- й корозійностійких покриттів для підвищення ефективності функціонування системи магістральних нафто- та газопроводів України.

Література

1. Косторнов А.Г., Савчук П.П. Закономерности создания эпоксидных композиционных материалов с управляемыми свойствами // Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий: матер. V-й Международной конференции, 22-26 сентября 2008 г. — К., 2008. — С. 28.
2. Савчук П.П., Косторнов А.Г., Кашицкий В.П. Влияние технологических параметров на vlastивости эпоксидных композиционных материалов // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія хімія. — Івано-Франківськ: Гостинець, 2008. — Випуск VI. — С. 56—64.
3. Савчук П.П., Косторнов А.Г. Закономерности регулирования структуры и свойств защитных эпоксидных композиционных покрытий // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спеціальний випуск № 7. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. — 2008. — С. 453—456.
4. <http://www.videomicroscope.com.ua/html/dimic1000.php>.
5. Артеменко С.Е., Кононенко С.Г., Устинова Т.П. Полимерные композиционные материалы, армированные ПКА-волокнами // Пластические массы. — 1991. — №1. — С. 39—43.

Отримана 27.05.09

P. Savchuk¹, A. Kostornov², V. Kashytsky¹, I. Galka¹
Influence of the artificially created thermal streams on the structure and properties of epoxy polymers

¹Luck National Technical University, Luck
²Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

Influence of the intensified current of air is in-process analysed on physical, mechanical descriptions and degree of structurization of epoxy polymer at the different modes of the temperature loading. Efficiency of thermal aftertreatment of composite in an aerodynamic stove on the stage of their reception had shown.