

Всеукраїнський конкурс студентських наукових робіт

Матеріалознавство

**«Вплив апретування дрібнодисперсних наповнювачів
на властивості епоксикомпозитних покриттів для захисту
алюмінієвих сплавів»**

Шифр: *апретування*

2020

Зміст

Вступ.....	3
1 Застосування захисних полімерних покриттів в машинобудуванні	4
1.1 Характеристика захисних покриттів на основі полімеркомпозитів	4
1.2 Формування покриттів на виробках з алюмінієвих сплавів	9
1.3 Висновки та постановка завдань дослідження	11
2 Матеріали та методики досліджень	12
2.1 Характеристика досліджуваних матеріалів.....	12
2.2 Технологія формування зразків з композитних матеріалів.....	13
2.3 Методи дослідження властивостей і структури епоксикомпозитів....	15
3 Дослідження механічних властивостей та структури ЕКМ	17
3.1 Дослідження механічних властивостей та структури епоксикомпозитів, наповнених високодисперсними порошками	17
3.2 Властивості епоксикомпозитів наповнених апретованими частинками.....	24
Висновки.....	29
Список використаних джерел.....	30

Вступ

Захист конструкцій транспортних засобів, які виготовлені зі сплавів на основі алюмінію, є актуальною прикладною задачею, оскільки дані сплави інтенсивно руйнуються під впливом агресивних середовищ, кліматичних факторів, циклічної зміни температури, впливу потоку абразивних частинок. Нанесення захисних покриттів дозволяє значно підвищити тривалість експлуатації конструкції та зменшити кількість міжремонтних операцій, які пов'язані з відновленням поверхні виробу. При цьому виникає проблема, яка пов'язана із складністю нанесення покриттів на конструкції з алюмінієвих сплавів, оскільки дані поверхні перебувають у інертному стані через наявність оксидних плівок. Крім того, для забезпечення надійного захисту поверхні конструкції необхідно забезпечити високу адгезійну міцність покриття з субстратом, когезійну міцність та корозійну стійкість покриттів. Полімеркомпозитні покриття є найбільш розповсюдженим типом покриттів, які використовуються в машинобудуванні, будівництві, хімічній промисловості, для захисту різноманітних деталей від корозії тощо. Поширенню полімеркомпозитних покриттів сприяє їх невисока вартість (в порівнянні з легованими сталями, гальванічними покриттями, електрозахистом), порівняно простий спосіб одержання, можливість підвищення якості захисту із застосуванням модифікуючих добавок та надання поверхні необхідного вигляду, тривалий термін служби.

В даному плані ефективним вирішенням поставленої задачі є застосування полімерних покриттів на основі епоксидних смол, які характеризуються високою технологічністю, питомою міцністю, високими експлуатаційними характеристиками. Застосування епоксидних олігомерів в якості полімерної матриці дозволяє задовольнити поставлені вимоги, однак потребує розробки складу епоксикомпозитного матеріалу та технології формування покриттів.

1 Застосування захисних полімерних покриттів в машинобудуванні

1.1 Характеристика захисних покриттів на основі полімеркомпозитів

Для захисту від корозії обладнання і споруджень широко використовуються покриття, які одержуються нанесенням на поверхню, матеріалів на основі термореактивних полімерів [1, 2].

Для захисту від корозії хімічного обладнання, споруд і будівельних конструкцій широко використовується епоксидні смоли.

Епоксидні смоли представляють собою лінійні прості поліефіри, молекулярні ланцюги яких мають реакційно здатні епоксидні групи в обох кінцях і вторинні гідроксидні групи, розташовані вздовж всього ланцюга.

Епоксидні смоли можуть бути на основі: дифенілпропану, фенолів, аліфатичних спиртів, продуктів епоксидування просторових груп. Найбільше поширення отримав синтез цих смол із епіхлоргидрину і дифенілолпропану (або інших фенолів) в лужному середовищі.

При взаємодії з різними твердниками лінійні епоксидні полімери утворюють полімери із сітчастою структурою [3, 4].

Епоксидні смоли тверднуть з невеликими усадками як при звичайних так і при підвищених температурах, без виділення побічних речовин. Затверднені продукти мають високі фізико-механічні властивості, універсальну хімічну стійкість (до кислих і лужних середовищ) і відміну адгезією до різноманітних матеріалів.

Епоксидна смола широко використовуються в якості плівкоутворюючих лакофарбових матеріалів, основною областю застосування яких є протикорозійний захист металічних виробів і конструкцій, а також захист бетону, пластмас, дерев'яних виробів тощо. Використання епоксидних смол з цією метою складає приблизно 50 % від загального світового виробництва.

Утворення просторових полімерів (тверднення смоли) відбувається в результаті зшивання лінійних молекул при взаємодії їх з органічними азотовміщуючими з'єднаннями, головним чином ди- або поліамінами. В

результаті подальшої реакції смола твердне і перетворюється в нерозчинне, з'єднання просторової будови без виділення побічних продуктів реакції, тому усадка покриття майже не спостерігається.

В лакофарбових композиціях епоксидні смоли часто модифікують іншими смолами: алкідними, меламіноформальдегідними, нітратом целюлози, полісульфідами, низькомолекулярними каучуками і іншими, що ще більше розширяє можливості їх використання [5].

Епоксидно-фенольні матеріали є однокомпонентними системами, використовують для захисту консервної тари із жести і алюмінію і аерозольних поволок, а також інших виробів. Отримані покриття характеризуються високою хімічною стійкістю, твердістю, механічною і адгезійною міцністю, завдяки чому навіть в тонкому шарі забезпечує довготривалу захисну дію [6].

Епоксифіри добре з'єднуються з аміноформальдегідними, фенольними смолами, поліізоціанатами та іншими з'єднаннями [7]. В більшості випадків використовуються меламіноформальдегідні смоли. Покриття, які формуються при 150 °С і вище, мають в порівнянні з покриттями на немодифікованих епоксифірах підвищену твердість і стійкість до дії води і хімічних реагентів.

Порошкові фарби посідають домінуюче положення поряд з лакофарбовими матеріалами без розчинників завдяки зниженню енергозатрат при одержанні покриттів на 40 % в порівнянні з традиційними матеріалами і на 15...20 % в порівнянні з фарбами з високим вмістом нелетких компонентів. Крім того, використання порошкових систем призводить до збільшення працеемності, наприклад за рахунок автоматизації процесу фарбування методом електростатичного розпилення, зменшує потребу у виробничих площах, зменшення витрат матеріалів [8].

Епоксидні, як і інші лакофарбові покриття, не можуть повністю ізолювати фарбовану поверхню метала від зовнішнього середовища, тобто від проникнення корозійно активних реагентів (молекул кисню, води, агресивних газів та іонів електролітів). Захисна дія покриттів визначається здатністю гальмувати електрохімічні реакції на поверхні металу, сповільнювати дифузію і

перенос корозійно активних реагентів, електрохімічно захищати або пасивувати метал за рахунок введення пігментів або інгібіторів корозії, а також адгезійними і деформаційно-міцнісними властивостями покриттів [9].

Ефективність захисту залежить також і від методу підготовки поверхні, способу нанесення, товщини плівки, типу компонентів системи покриття і інших факторів. На адгезійні властивості покриттів великий вплив має природа металу, спосіб підготовки поверхні, склад композиції, умови плівкоутворення (із розчину або із розплаву), температурно-часові режими та інші фактори.

Основним компонентом будь-якої лакофарбової композиції є плівкоутворювач (плівкоутворювальна речовина), який при нанесенні на тверду поверхню утворює плівку (покриття).

Плівкоутворювачі розрізняються за способом одержання, хімічною природою, молекулярною масою, здатністю до хімічних перетворень при формуванні покриттів [10].

В якості плівкоутворювачів використовуються високомолекулярні природні (рослинні масла і продукти їх переробки, смоли) або синтетичні з'єднання (олігомери, полімери).

Розчинники (ацетон, бензин, дихлоретан, уайт-спірит, сольвент кам'яновугільний та інші) використовують для розчинення плівкоутворюючих речовин і одержання лакофарбового матеріалу потрібної в'язкості. Більшість полімерних покриттів наносяться із розчину. Тому дуже важливо, щоб полімери добре набухали і розчинилися в розчинниках.

Для покращення механічних властивостей полімерних покриттів, головним чином еластичності, в лакофарбову композицію вводять низьколеткі розчинники, так звані пластифікатори.

Пластифікатори, змінюють в'язкість системи, збільшуючи гнучкість макромолекул полімеру і рухливість структурних елементів, дозволяють отримувати покриття з високими показниками міцності при згині, ударі тощо.

Пластифікація може протікати за молекулярним і структурним механізмами. При молекулярній пластифікації внаслідок взаємодії полімеру з

молекулами пластифікатора відбувається послаблення міжмолекулярної взаємодії макромолекул між собою, які полегшують можливість взаємного перегрупування ланки. При цьому послаблення взаємодії полімер – полімер може відбуватися і шляхом зміни хімічного складу самого полімеру ("внутрішня" пластифікація).

При структурній пластифікації введений пластифікатор розподіляється між елементами структури, полегшуючи цим самим взаємні переміщення не окремих ланок, а агрегатів макромолекул.

Максимальна концентрація пластифікатора, що викликає пластифікуючу дію відповідає межі сумісності, тобто кількості дійсно розчиненого полімеру пластифікатора. При збільшенні його вмісту утворюється гетерогенна система, і пластифікатор стає неефективним.

Для покращення механічних властивостей і корозійної стійкості полімерних покриттів, а також для часткової заміни дорогих і дефіцитних пігментів в лакофарбові композиції вводять наповнювачі. Як наповнювачі використовують природні (крейда, слюда, тальк, каолін) і синтетичні (оксид алюмінію, сульфат барію) сполуки. Хімічний склад є основною характеристикою наповнювачів і в більшості випадків визначає можливість їх використання. Особливе значення має реакційна здатність наповнювачів, що є поверхневою властивістю, безпосередньо зв'язаним з їх хімічним складом.

Введення наповнювачів у полімерні матеріали зумовлює появу широкого спектру хімічної та фізичної взаємодії, яка виникає на межі поділу фаз "полімер-наповнювач". Природа таких явищ суттєво залежить від хімічної активності наповнювача, питомої площі його поверхні, яка суттєво впливає на структуру матеріалу, його властивості та їх зміну в процесі експлуатації [11].

При повному диспергуванні частин наповнювача передбачають, що вони рівномірно розподілилися в матриці, яка утворює безперервну фазу. Тому хімічна стійкість наповнених композицій визначається головним чином хімічною стійкістю полімерної матриці. Так як на поверхні відформованих деталей із наповнених полімерів вміст наповнювача малий, можна

використовувати наповнювачі з низькою хімічною стійкістю разом з полімерами, що володіють високою корозійною стійкістю. В наповнених плівках або деталях, одержаних методами пневмоформування, частинки наповнювача можуть знаходитися поблизу поверхні і погіршувати їх зовнішній блиск. Це свідчить про те, що поверхня частин наповнювача покрита тільки дуже тонкою плівкою матриці. В цьому випадку проникністю полімеру для кородуючих речовин в певній степені визначає вибір наповнювача. Це ж відноситься і до вибору наповнювача для полімерних композицій, які працюють при тривалих контактах з агресивними середовищами.

В динамічних умовах експлуатації наповнених композицій, в яких можливий також абразивний знос матеріалів, необхідно, щоб наповнювач за хімічною стійкістю не уступив полімеру матриці і підвищував його абразивну зносостійкість [12].

Покриття епоксидними лаками різних типів все більше розширюється, і на сьогоднішній день майже половина виготовлених епоксидних композицій йде на приготування лаків. Типовим використанням епоксидних лаків є покриття різних типів металічних виробів, покриття лабораторного обладнання; спеціальні покриття дерева, стійкі проти дії спиртів; покриття миючих машин і холодильників; покриття ємкостей і змішувальних барабанів; покриття великих алюмінієвих труб, покриття споруд промислових підприємств і їх обладнання, для спеціальних цілей таких як покриття стволів гвинтівок, покриття магнітопроводів; покриття суден, підлог, плавальних басейнів, ґрунтівки металів тощо.

Епоксидні смоли використовуються для заповнення пористих матеріалів і отримання міцного зв'язку між частинками наповнювачів. Однак головною метою використання епоксидних покриттів є захист від корозії.

1.2 Формування покриттів на виробах з алюмінієвих сплавів

Основні тенденції сучасного машинобудування спрямовані на підвищення продуктивності машин при зменшенні їх розмірів і маси. Одним з найбільш прийнятних способів є використання нових легких металів, таких як алюміній і його різні сплави. За рахунок малої питомої ваги, високої міцності і невеликої вартості алюмінію, його застосування в машинобудуванні, останнім часом, стало досить поширеним. Одним з найбільш значущих недоліків є його низька зносостійкість, що обмежує використання алюмінію у високошвидкісних механізмах і парах тертя.

Полімерні покриття, призначені для захисту від корозії, зазвичай жорсткіші і мають складніший процес нанесення, ніж оздоблювально-декоративні покриття. Вимоги до таких покриттів набагато суворіші: вони повинні добре прилягати до поверхні і не повинні легко сколюватися або деформуватися від тепла, вологи, солі або хімічних речовин.

Епоксидні покриття мають кращу адгезію до металевих поверхонь, ніж більшість інших органічних матеріалів. Епоксидні композити є економічно привабливими, оскільки ефективні проти корозії у більш тонких плівках, ніж більшість інших оздоблювальних матеріалів [13].

Хоча алюміній сам захищає себе від корозії, утворюючи природне оксидне покриття, цього захисту недостатньо. У присутності вологи і електролітів алюмінієві сплави піддаються корозії набагато швидше, ніж чистий алюміній.

Таким чином, існує потреба в обробці ґрунтовками або іншими хімічними речовинами підкладок з алюмінієвого сплаву, щоб поліпшити їх корозійну стійкість.

Конверсійне покриття з сіллю хромової кислоти (хроматом) зазвичай отримують контактуванням алюмінію з водним розчином, що містить шестивалентний або тривалентні іони хрому, іони фосфату і іони фториду. В останні роки виникла стурбованість у зв'язку із забрудненням, викликаного

дією хроматів і фосфатів, які потрапляють з відходами в навколишнє середовище в результаті таких процесів. Внаслідок високої розчинності і сильно окисного характеру шестивалентного іону хрому потрібне застосування дорогих технологій по обробці водних відходів, щоб, з метою їх очищення, відновити шестивалентні іони хрому в тривалентні іони хрому.

Були спроби створити для алюмінію прийнятні конверсійні покриття, вільні від хрому. Наприклад, деякі безхромові конверсійні покриття містять цирконій, титан, гафній і (або) кремній, іноді в поєднанні з фторидами, поверхнево-активними речовинами і полімерами, наприклад поліакриловою кислотою. Незважаючи на великі зусилля, які робилися раніше, поки ще не існує повністю задовільного безхромового конверсійного покриття або ґрунтовки для поліпшення адгезії і корозійної стійкості підкладок з алюмінієвого сплаву з полімерним покриттям.

Одним із способів захисту виробів з алюмінієвих сплавів є наступний. Лист з алюмінієвого сплаву ґрунтують, що містить продукт реакції між оксидом алюмінію або гідроксидом алюмінію і кополімером вінілфосфоновой кислоти і акрилової кислоти, і покривають полімерною композицією, що містить полівінілхлорид або епоксидну смолу. Лист з алюмінієвого сплаву з полімерним покриттям використовують для формування з нього корпусів контейнерів для харчових продуктів або торцевих кришок для алюмінієвих контейнерів для харчових продуктів і напоїв. Технічним результатом винаходу є покращена корозійна стійкість підкладок з алюмінієвого сплаву, що служать для виготовлення з них контейнерів для харчових продуктів [14].

Існує спосіб отримання на поверхні алюмінію полімерних покриттів, що мають гідрофобними властивостями, які можуть бути використані як захисні покриття для електроніки, здатні до самоочищення поверхні, а також як покриття для захисту від біообростання.

Спосіб отримання полімерного покриття на поверхні алюмінію, що включає знежирення поверхні алюмінію ацетоном, обробку розчином гідроксиду натрію, водою, травлення поверхні розчином соляної кислоти і її

термостатування при 140 °С і подальшу модифікацію поверхні алюмінію забезпечує отримання на поверхні алюмінію полімерного покриття, що має дуже високі гідрофобні властивості [15].

1.3 Висновки та постановка завдань дослідження

В даному розділі були описані різні способи використання покриттів для захисту алюмінію та його сплавів і обґрунтовано доцільність та актуальність застосування у ролі захисного покриття саме епоксикомпозитного матеріалу.

Епоксидні смоли у вигляді полімерних матриць широко використовують у промисловості з метою підвищення експлуатаційних характеристик композитних матеріалів. Створення нових полімеркомпозитних покриттів з високими експлуатаційними характеристиками вимагає вивчення механізму їх формування в умовах впливу різноманітних зовнішніх факторів, а також аналізу комплексу фізико-хімічних явищ, які визначають кінетичні та термодинамічні фактори створення наповнених систем. При цьому необхідно науково дослідити вплив технологічних факторів. Це забезпечить формування матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Досягнення у галузі технології створення полімерних матеріалів протягом останніх років дозволяють цілеспрямовано формувати епоксикомпозити з прогнозованим комплексом властивостей.

На основі огляду використаних джерел було поставлено основні завдання:

- дослідити фізико-механічні властивості епоксикомпозитних матеріалів, наповнених високодисперсними порошками оксиду титану та оксиду хрому;
- дослідити мікроструктуру епоксикомпозитів, з оптимальним вмістом високодисперсного наповнювача;
- дослідити вплив термопластичних апретів на механічні характеристики епоксикомпозитів.

2 Матеріали та методики досліджень

2.1 Характеристика досліджуваних матеріалів

Як в'язучий матеріал було використано епоксидно-діанову смолу марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), яка є високов'язкою прозорою рідиною, що твердне за нормальної або підвищеної температури без зовнішнього тиску. Характеризується високою адгезійною та когезійною міцністю, незначною усадкою і технологічністю при нанесенні на поверхні складного профілю.

Для тверднення епоксидних композицій застосовано поліетиленполіамін – ПЕПА (ТУ 6-02-594-70), що призначений для структурування епоксидних смол за кімнатної температури та зниженої температур в умовах підвищеної вологості. ПЕПА є низькомолекулярною речовиною, яка складається з наступних взаємозв'язаних компонентів: $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$. Основні фізико-хімічні властивості смоли та твердника наведено в таблиці 2.1 [16].

Таблиця 2.1 – Фізико-хімічні властивості смоли ЕД-20 та твердника ПЕПА

Показник	Значення показника	
	ЕД-20	ПЕПА
Густина, г/см ³	1,16...1,20	0,95...1,05
Молекулярна маса	390...430	230...250
Вміст епоксидних груп, %	20,0...22,0	–
Вміст летких речовин, %	0,8	–
Умовна в'язкість за кульковим віскозиметром за температури 25°C, с	65	–
Динамічна в'язкість за температури 25 °C, Па·с	12...25	–
Вміст загального хлору, %	0,8	–
Вміст іону хлору, %	0,005	–
Масова доля загального азоту, %	–	30
Вміст гідроксильних груп, %	1,7	–

Як наповнювачі використовували високодисперсні порошки оксидів титану (TiO_2) та хрому (Cr_2O_3).

Діоксид титану є білим аморфним негігроскопічним порошком без смаку та запаху. Функціональні можливості діоксиду титану в значній мірі залежать від ступеня дисперсності матеріалу, морфології та кристалічної будови його частинок [17]. Температура плавлення становить $1855\text{ }^\circ\text{C}$, щільність $4,235\text{ г/см}^3$. Діоксид титану практично не розчиняється в розведених мінеральних кислотах (крім плавикової), розбавлених розчинах лугів, органічних розчинниках і воді; розчиняється у фтористоводневій кислоті та гарячій концентрованій сульфатній кислоті. Завдяки високому значенню показника заломлення має світлорозсіювальні властивості [18].

Оксид хрому представляє собою тонкодисперсний порошок зеленого кольору. Має високу світло-, термо-, атмосферостійкість та стійкість до дії агресивних газів. Оксид хрому нерозчинний у воді, важко розчинний у кислотах та лугах, легко окислюється розплавленими окисниками (нітратами, перхлорату), повітрям у присутності лугів, гарячими розчинами деяких окисників. Має твердість корунду, дряпає кварц. Температура плавлення оксиду хрому $2435\text{ }^\circ\text{C}$, щільність становить $5,21\text{ г/см}^3$ [19].

2.2 Технологія формування зразків з композитних матеріалів

Взаємодія наповнювача з матрицею повинна забезпечувати високі механічні властивості полімеркомпозиту. Для цього потрібні хороша висока адгезія між порошком і матрицею, відсутність або мінімальна зміна властивостей наповнювача під впливом компонентів матриці та інші фактори.

В даній роботі полімерною матрицею вибрано композицію з епоксидної смоли ЕД-20 та твердника – ПЕПА. В якості наповнювачів використано високодисперсні порошки оксидів титану (TiO_2) та хрому (Cr_2O_3) (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 – Морфологічні характеристики використаних порошків

Наповнювач	Хімічна формула	Розмір частинок, мкм	Густина, г/см ³	Твердість (по шкалі Мооса)	Термічний коефіцієнт розширення, 10 ⁶ К ⁻¹	Вартість, грн/кг
Титан (IV) оксид	TiO ₂	0,1-0,2	4,2	9	–	150
Хром (III) оксид	Cr ₂ O ₃	0,2-0,3	5,22	9	–	400

Технологічний процес виготовлення ПКМ, наповнених порошками, складається з наступних основних ланок технологічного процесу: підготовка матриці та наповнювачів; змішування рецептурної кількості компонентів; формування і пресування заготовок; термічна обробка заготовок; механічна обробка.

У підігріту до температури 30 °С смолу ЕД-20 вводили твердник ПЕПА. Після утворення однорідної маси вводили вищезазначені наповнювачі і перемішували композицію протягом 10...15 хв при мінімальній швидкості для запобігання інтенсивного нагріву композиції. Час витримки, що необхідний для повного тверднення виробів, складав 24 год.

Термообробка проводилась в камерній печі за ступінчастим режимом полімеризації протягом 6 год: 1 год – 50 °С, 1 год – 100 °С, 4 год – 120 °С, відхилення температури в печі не перевищувало ±2 °С [16]. Після охолодження виробів на спокійному повітрі для очищення та надання їм необхідної форми здійснювали контроль на якість (відсутність дефектів, відповідність типорозмірам тощо) та проводили механічну обробку.

2.3 Методи дослідження властивостей і структури епоксикомпозитів

Границю адгезійної міцності за нормального відриву визначали за ГОСТ 14759-69 [20]. Досліджуваний матеріал наносили на торцеву поверхню стержнів (грибків) з конічним виступом у місці захватів для самоцентрування. Дослідження проводили на розривній машині марки УММ-5 із швидкістю переміщення нижньої траверси 2 мм/хв.

Межу адгезійної міцності визначали за формулою:

$$\sigma_a = \frac{P}{S}, \quad (2.1)$$

де P – навантаження, за якого відбулось руйнування з'єднання, Н;

S – площа клейового з'єднання, см².

Границю міцності при стисненні визначали за ГОСТ 4651-82. Зразки у формі циліндрів діаметром 10±0,5 і висотою 15 мм піддавали стисненню за рівномірно зростаючого зусилля з швидкістю наближення площинок 2 мм/хв.

Межу міцності при стисненні розраховували за формулою:

$$\sigma_{cm} = \frac{P}{S}, \quad (2.2)$$

де P – навантаження, за якого зразок зруйнувався, Н;

S – площа поперечного перерізу зразка, см².

Випробування на ударну в'язкість були здійснені на маятниковому копрі за ГОСТ 9454-78. Робота, що витрачається на руйнування зразка, визначали за формулою:

$$K = gl \left[(\cos \beta - \cos \alpha) - (\cos \gamma - \cos \alpha) \frac{\alpha + \beta}{\alpha + \gamma} \right], \quad (2.3)$$

де g – маса маятника, кг;

l – довжина маятника, м;

α – кут зарядки маятника, град;

β – кут підйому маятника після руйнування зразка, град;

γ – кут підйому маятника при холостому ході, град.

Ударну в'язкість розраховували за формулою:

$$KC = \frac{K}{S}, \quad (2.4)$$

де K – робота руйнування зразка, Дж;

S – площа поперечного перерізу зразка, см².

Ступінь тверднення матеріалів визначали за вмістом гель-фракції. Метод заснований на здатності частини матеріалу (плівки), не зв'язаної в полімерну сітку, вимиватися органічним розчинником в екстракторі Сокслета [21].

Екстракцію зразків у формі пластин розміром 20×30 мм товщиною до 2 мм проводили в толуолі протягом 8 год з наступним сушінням до постійної маси. Масу зразків до і після екстракції визначали на аналітичних лабораторних вагах з точністю до 0,001 г.

Вміст гель-фракції в плівці наповненої дисперсними частинками визначали за формулою:

$$G = 100 - \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} \cdot 100\% \quad (2.5)$$

де m_0 , m_1 – маса патрона з наважкою композитного матеріалу до і після екстракції відповідно, г.

3 Дослідження механічних властивостей та структури ЕКМ

3.1 Дослідження механічних властивостей та структури епоксикомпозитів, наповнених високодисперсними порошками

Для епоксикомпозитів, що містять 6 мас. ч. високодисперсного порошку оксиду титану, відбувається підвищення адгезійної міцності клейового з'єднання на 12-15 %, що зумовлено утворенням додаткових міжмолекулярних зв'язків між реакційноздатними групами на поверхні частинок і гідроксильними групами епоксидної смоли (рис. 3.1). Подальше підвищення вмісту порошку оксиду титану від 6 мас. ч. до 16 мас. ч. призводить до зниження даної характеристики на 8...12 %, що пов'язано з нерівномірним розподілом частинок порошку в епоксидній матриці та зниженням його ліофільності через високий ступінь дисперсності та утворення агломератів.

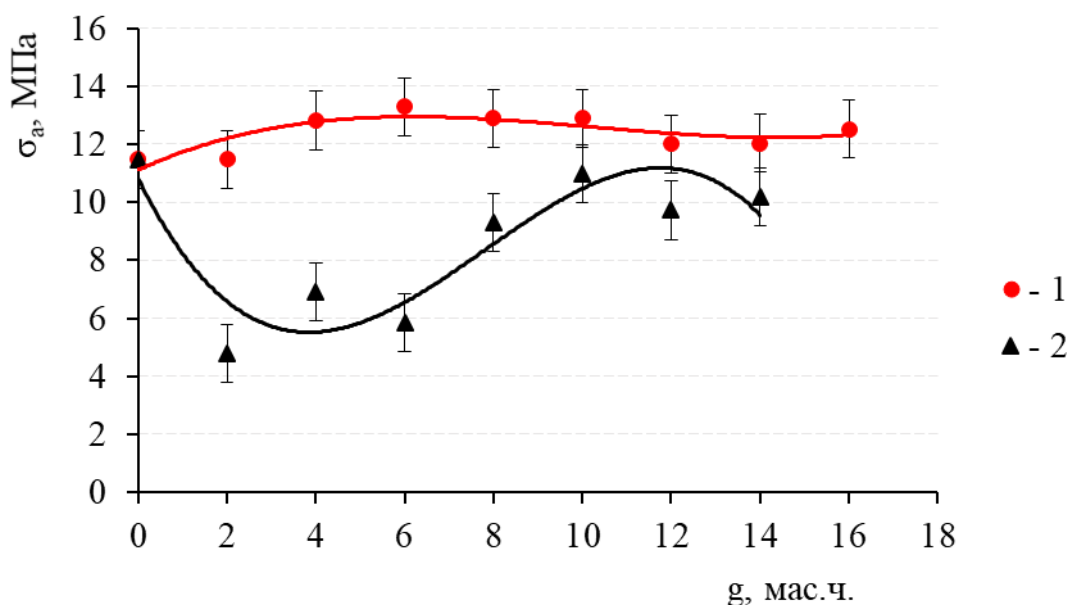


Рис. 3.1. Залежність адгезійної міцності епоксикомпозитів від вмісту високодисперсного порошку: 1 – оксиду титану; 2 – оксиду хрому

При додаванні невеликої кількості порошку оксиду хрому (2-6 мас. ч.) відбувається зниження в 2,1-2,3 рази адгезійної міцності епоксикомпозитного матеріалу до поверхні субстрату порівняно із ненаповненою системою. Це

пов'язано із блокуванням процесу утворення ковалентних зв'язків між кінцевими групами епоксидної смоли і амінними групами поліетиленполіаміну через невисоку питому поверхню частинок порошку оксиду хрому.

При збільшенні вмісту порошку оксиду хрому до 12 мас. ч. відбувається підвищення адгезійної міцності клейового з'єднання, оскільки зростає кількість частинок порошку оксиду хрому в епоксикомпозиті та сумарна кількість гідроксильних груп, які знаходяться на поверхні частинок. При цьому міцність клейового з'єднання епоксикомпозитів з вмістом порошку оксиду хрому не перевищує значення адгезійної міцності клейового з'єднання епоксиолімерів без наповнювачів. Це вказує на те, що даний наповнювач за підвищеного вмісту наповнювача (8-12 мас. ч.) забезпечує підвищення адгезійної міцності в'язучого до наповнювача порівняно з низьким вмістом порошку (2-6 мас. ч.). Отже домінуючим фактором у процесі визначення адгезійної міцності клейового з'єднання є когезійна складова епоксикомпозиту. Тому можна стверджувати, що зростання адгезійної міцності епоксикомпозитів, наповнених порошком оксиду хрому, до поверхні субстрату не відбувається.

Введення порошку оксиду титану призводить до підвищення когезійної міцності, за рахунок чого руйнування відбувається на межі розділу між шаром епоксидного матеріалу та поверхнею субстрату (рис. 3.2). За невисокого вмісту порошку (2-4 мас. ч.) переважає адгезійний характер руйнування клейового з'єднання із змінним рельєфом (рис. 3.2, а). Це пов'язано з тим, що частина вільних гідроксильних груп епоксидної смоли, які не утворили зв'язки з поверхнею частинок, приймають участь в утворенні водневих зв'язків з поверхнею субстрату. За підвищеного вмісту порошку оксиду титану (10-14 мас. ч.) кількість гідроксильних груп макромолекул епоксидної смоли зменшується через інтенсивну взаємодію з реакційноактивними групами на поверхні частинок, тому руйнування клейового з'єднання також має переважно адгезійний характер із змінним рельєфом через зниження рухливості сегментів макромолекул та підвищення опору до появи мікротріщин (рис. 3.2, б).

Оскільки частинки порошку оксиду хрому за невисокого вмісту (2-6 мас. ч.) блокують утворення полімерної сітки, тому руйнування клейового з'єднання даних епоксикомпозитів має чітко виражений адгезійний характер (рис. 3.3, а). При цьому поширення тріщини відбувається чітко по межі розділу «епоксикомпозит-субстрат». У випадку введення порошку оксиду хрому в кількості (8-12 мас. ч.) відбувається підвищення адгезійної міцності клейового з'єднання, оскільки підвищується стійкість епоксиполімерної сітки до деформації під час статичного навантаження, в результаті чого руйнування клейового з'єднання має адгезійний характер із змінним рельєфом (рис. 3.3, б).

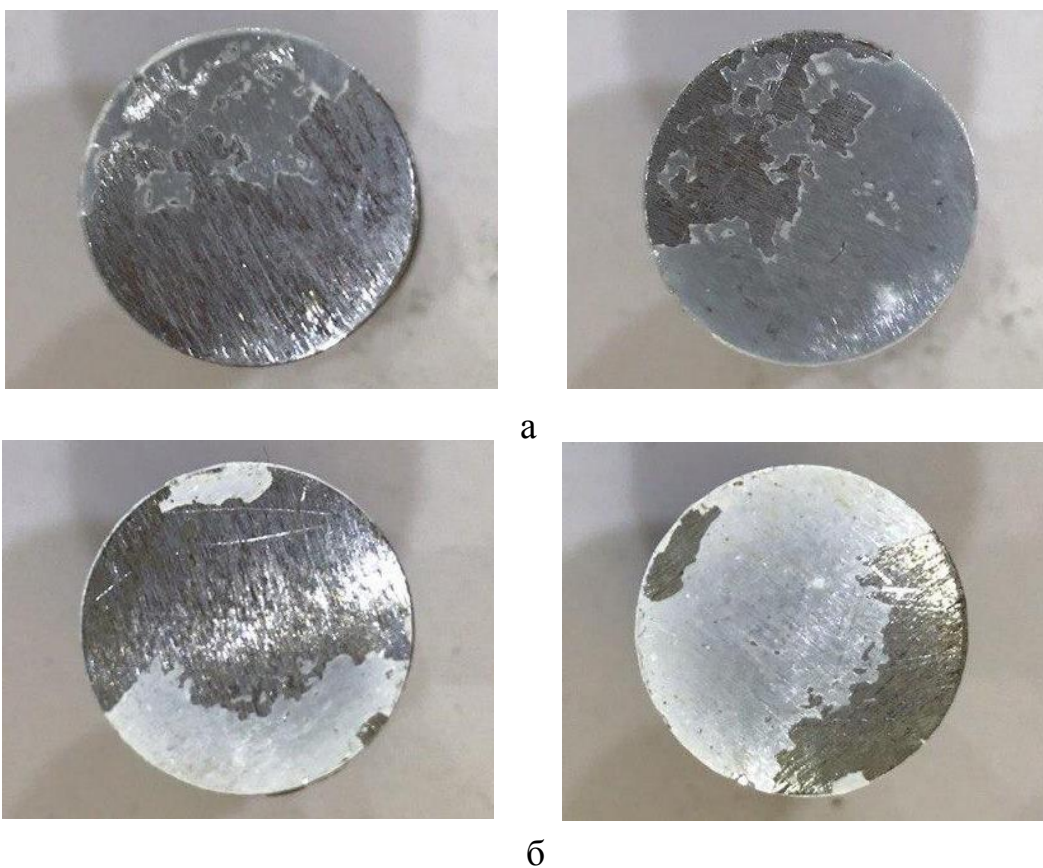


Рис. 3.2. Загальний вигляд поверхні руйнування клейового з'єднання епоксикомпозитів, наповнених високодисперсним порошком оксиду титану:
а – 2 мас. ч.; б – 4 мас. ч.

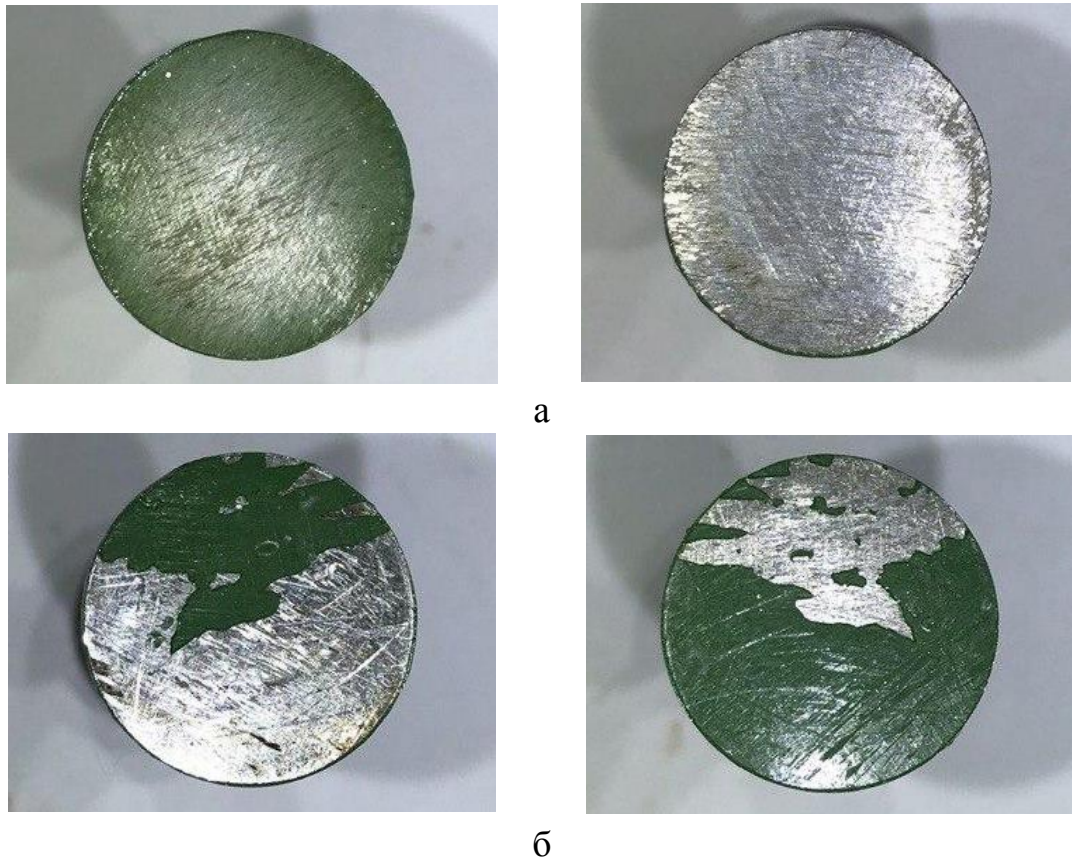


Рис. 3.3. Загальний вигляд поверхні руйнування клейового з'єднання епоксикомпозитів, наповнених високодисперсними порошком оксиду хрому:
а – 2 мас. ч.; б – 4 мас. ч.

Досліджено, що введення в епоксиполімерну систему 4-6 мас. ч. високодисперсного порошку оксиду хрому збільшує міцність при стисканні на 19-21 % (рис. 3.4) і досягає максимального значення 73,5 МПа, що пояснюється формуванням однорідної структури з низькими внутрішніми напруженнями. Подальше підвищення вмісту наповнювача призводить до зниження даної характеристики на 15-18 %.

Підвищення межі міцності при стисканні зразків, що містять невисоку кількість порошку оксиду хрому, пов'язано з формуванням оптимальної структури епоксикомпозиту, в якій частинки наповнювача виконують армуючу функцію. Дані частинки перешкоджають деформації полімерної сітки матриці, в результаті чого підвищується опір статичному навантаженню. З підвищенням

вмісту наповнювача кількість зв'язків між вяжучим та наповнювачем очевидно зростає, однак міцність знижується через формування напруженого стану системи. Це пов'язано з нерівномірним розташуванням частинок, вміст яких є надлишковим, в результаті чого відбувається формування дефектної структури.

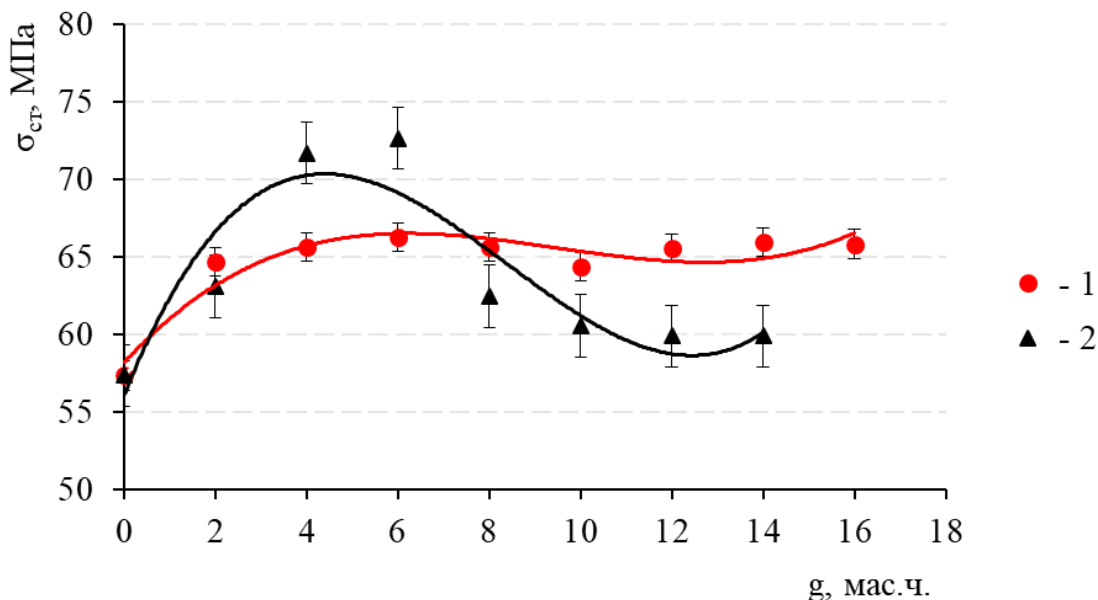


Рис. 3.4. Залежність межі міцності при стисненні епоксикомпозитів від вмісту високодисперсного порошку: 1 – оксиду титану; 2 – оксиду хрому

Введення високодисперсного порошку оксиду титану підвищує міцність епоксикомпозитів при стисканні на 13-15 %, оскільки дані частинки також виконують армувальну функцію. Максимальне значення міцності при стисканні становить 66,5 МПа при вмісті 6 мас. ч., що можна пояснити оптимальним ступенем структурування епоксикомпозитного матеріалу. Значення межі міцності епоксикомпозитів наповнених порошком оксиду титану є нижчими за міцність епоксикомпозитів наповнених порошком оксиду хрому через вищу дисперсність порошку оксиду титану. Частинки даного порошку легше переміщуються під час дії навантаження порівняно з більш крупнішими частинками порошку оксиду хрому. Подальше підвищення вмісту порошку оксиду титану призводить до стабілізації значень межі міцності, що обумовлено збільшенням кількості армуючих елементів. При вищому вмісту

порошку оксиду титану значення межі міцності при стиску є вищими порівняно з епоксикомпозитами з аналогічним ступенем наповнення системи порошком оксиду хрому, що пов'язано з формуванням неоднорідної структури. Очевидно, що при вищому вмісті наповнювачів домінуючий вплив має однорідність структури епоксикомпозиту. Тому частинки порошку вищої дисперсності здатні більш рівномірно розташовуватись в полімерному вязучому, ніж частинки більшого розміру.

Введення порошку оксиду хрому призводить до підвищення вмісту гель-фракції епоксикомпозитів в діапазоні наповнення системи 2-4 мас.ч. (рис. 3.5). Експериментально встановлено, що найвищий ступінь структурування (84,35 %) мають епоксикомпозити з вмістом 2 мас. ч. порошку оксиду хрому. В діапазоні наповнення 6-14 мас.ч. відбувається зниження вмісту гель-фракції, що пов'язано з надлишковим вмістом наповнювача. Даний наповнювач в оптимальному наповненні утворює міжмолекулярні зв'язки з епоксиолімерною матрицею, а у випадку подальшого підвищення вмісту порошку нові зв'язки не утворюються, що обмежено невеликою кількістю активних груп на поверхні частинок.

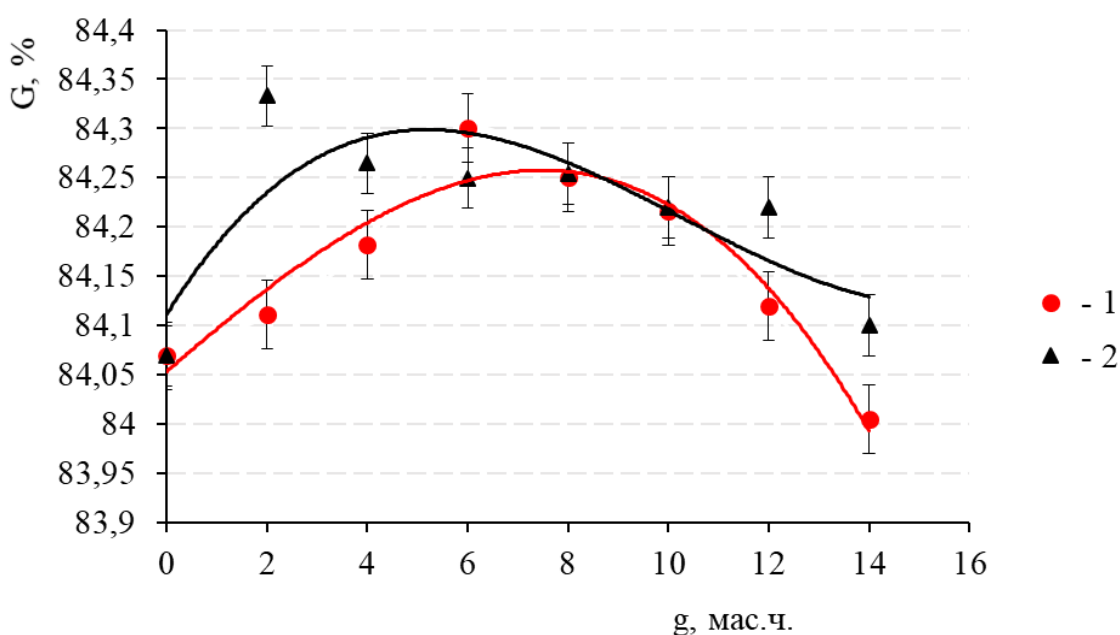


Рис. 3.5. Залежність вмісту гель-фракції епоксикомпозитів від вмісту високодисперсного порошку: 1 – оксиду титану; 2 – оксиду хрому

Для епоксикомпозитів, що містять в складі порошок оксиду титану в діапазоні 2-8 мас.ч. відбувається підвищення вмісту гель-фракції, через утворення додаткових зв'язків між компонентами системи. Максимальне значення ступеня структурування становить 84,33 % для ступеня наповнення 6 мас.ч. При подальшому збільшенні вмісту порошку оксиду титану до 14 мас. ч. відбувається значне зниження ступеня структурування, що можна пояснити агломерацією частинок порошку.

Максимальні значення ступеня структурування епоксикомпозитів наповнених порошком оксиду титану зміщені в сторону вищого вмісту порошку, оскільки даний вміст забезпечує утворення максимальної кількості міжмолекулярних зв'язків з макромолекулами в'язучого. Це визначається наявністю гідроксильних груп, кількість яких на поверхні частинок оксиду титану є вищою порівняно з порошком оксиду хрому.

Мінімальні значення ударної в'язкості $5,1 \text{ кДж/м}^2$ (рис. 3.6) отримано для ненаповнених епоксиолімерних систем. При введенні порошку оксиду титану 2-6 мас. ч. спостерігається зростання ударної в'язкості на 20-30 %, що пояснюється утворенням додаткових міжмолекулярних зв'язків між полімерною матрицею і частинками порошку. При введенні порошку більше 8 мас. ч. ударна в'язкість епоксикомпозитів різко знижується, що обумовлено наявністю агломерованих частинок, концентрація яких є вищою в полімерній матриці. Агломеровані частинки утворюють комплекси через високу питому поверхню, що не забезпечує змочування кожної частинки в повній мірі в'язучим. Дані комплекси є концентраторами напружень і під час поширення ударної хвилі є джерелом утворення мікротріщин.

При введенні порошку оксиду хрому ударна в'язкість епоксикомпозитів знижується 25-40 % для всіх ступенів наповнення системи з досліджуваного діапазону. Даний порошок не має на поверхні частинок необхідної кількості реакційноздатних груп для утворення нових міжмолекулярних зв'язків та формування стійкої структури до впливу динамічних навантажень.

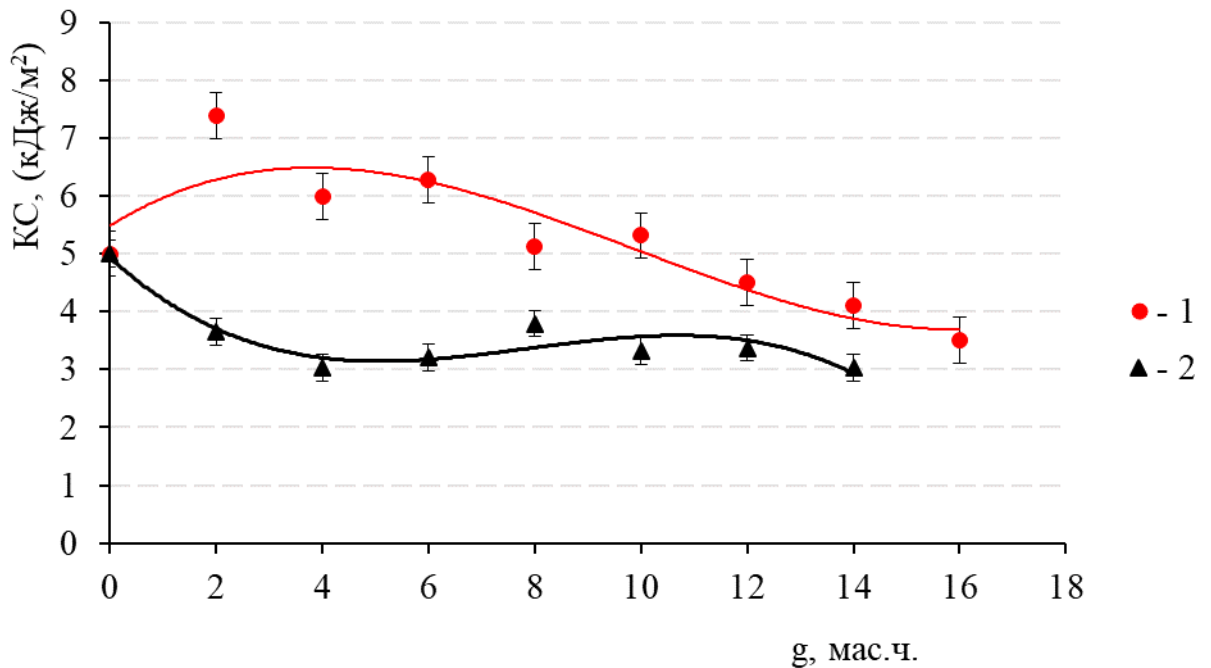


Рис. 3.6. Залежність ударної в'язкості епоксикомпозитів від вмісту високодисперсного порошку: 1 – оксиду титану; 2 – оксиду хрому

3.2 Властивості епоксикомпозитів наповнених апретованими частинками

Введення до складу композиції розчинника дозволить знизити вязкість композиції та підвищити змочування вяжучим частинок наповнювача. Доцільним є використання високолетких речовин, які здатні швидко випаровуватися з композиції в процесі перемішування. В іншому випадку відбувається локалізація молекул розчинника в епоксиолімері, що призводить до утворення дефектів структури у вигляді пустот.

Циклогексанон масляниста летка рідина; прозора, без кольору, з запахом ацетону. Реактив обмежено водорозчинний (при кімнатній температурі розчиняється приблизно 7%), легко розчиняється в органічних розчинниках, наприклад, в ацетоні, хлороформі, бензолі, діетиловому ефірі, спирті, розчиняє жири і смоли, масла, віск, полівінілхлорид (ПВХ), хімічні сполуки целюлози. Оскільки даний розчинник здатний розчинити полівінілхлорид є доцільність ввести до складу епоксидної композиції порошок даного полімеру в кількості

8 мас. ч. При цьому важливо було оцінити оптимальний вміст даного розчинника в межах від 0,1 мл до 0,7 мл на 3 см^3 епоксидної смоли (рис. 3.7).

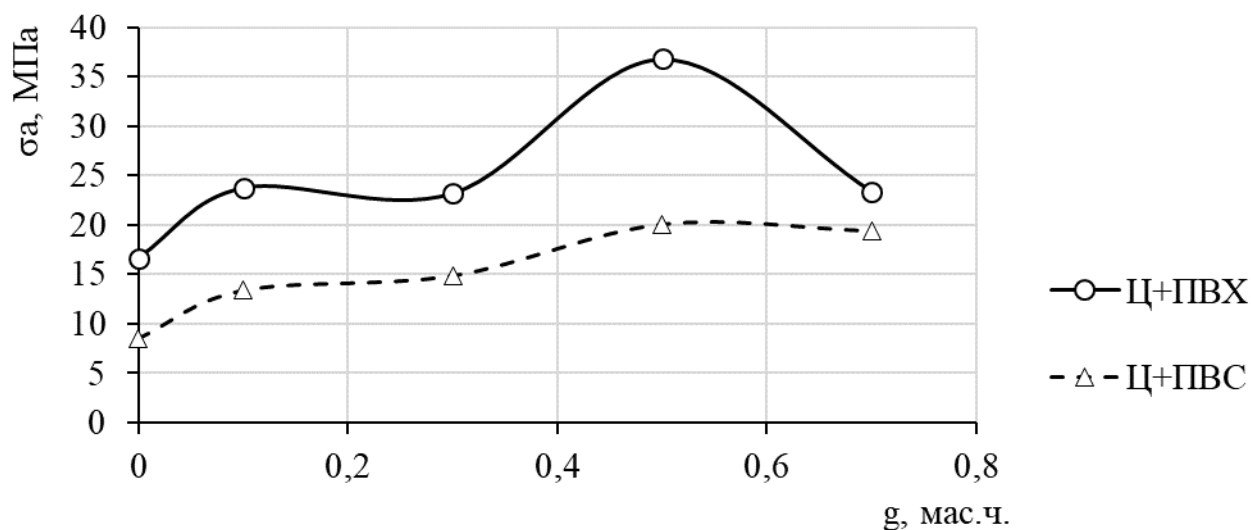
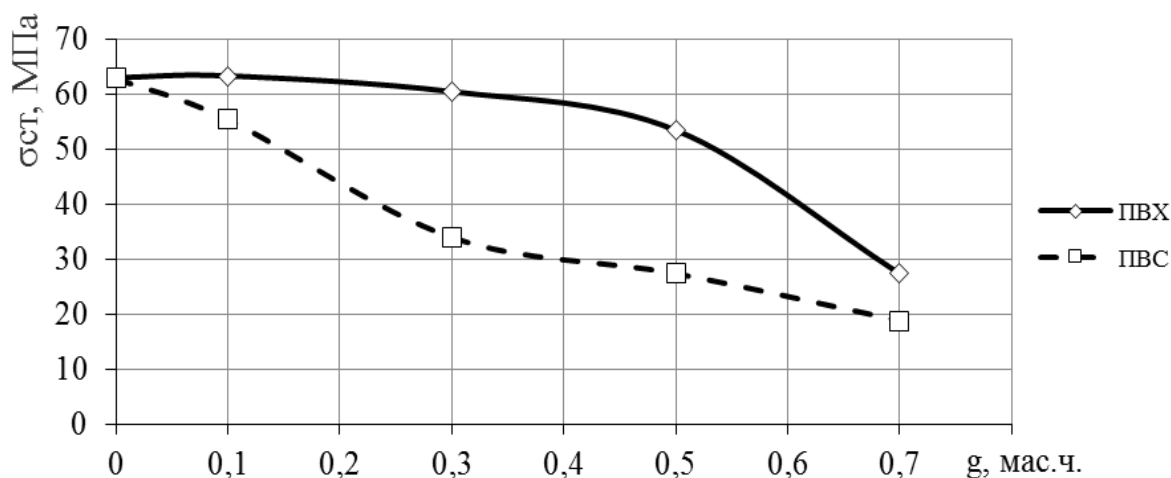


Рис. 3.7. Вплив вмісту циклогексанону на адгезійну міцність епоксиполімерів

Це призвело до підвищення адгезійної міцності епоксиполімерів на 30 % у випадку введення розчинника в кількості 0,1 мл. За вищого вмісту 0,3 мл підвищення адгезійної міцності не відбувається, однак за вмісту циклогексанону 0,5 мл відбувається різке зростання даної характеристики на 36 %, що пов'язано з оптимальним вмістом речовини для повного розчинення полівінілхлориду. Підвищений вміст циклогексанону призводить до зниження адгезійної міцності, оскільки відбувається його накопичення в об'ємі епоксиполімеру.

Введення циклогесанону призводить до поступового зниження границі міцності при стисканні в кількості до 0,5 мл на 3 см³ епоксидної смоли (рис.



3.8). Вміст розчинника в кількості 0,7 мл на 3 см³ епоксидної смоли знижує міцність при стисканні на 50 %. Це підтверджує думку про те, що надлишковий вміст розчинника акумулюється в об'ємі епоксиолімеру та формує пустоти або знаходиться в міжмолекулярному просторі, що полегшує переміщення макромолекул та знижує стійкість матеріалу до впливу статичних навантажень.

Рис. 3.8. Вплив вмісту циклогексанону на границю міцності при стисканні епоксиолімерів

Введення порошку оксиду титану є доцільним порівняно з порошком оксиду алюмінію, оскільки застосування дрібнодисперсного оксиду алюмінію призводить до зниження адгезійної міцності епоксикомпозитів у 3 рази порівняно з ненаповненою системою.

Використання в якості модифікуючої добавки порошку полівінілового спирту, який розчиняли циклогексаном, не забезпечило суттєвого підвищення адгезійної міцності епоксикомпозитів наповнених порошком оксиду алюмінію (рис. 3.9). Більш суттєвий результат отримано в результаті введення порошку оксиду титану в кількості 6 мас.ч., оскільки відбулося підвищення адгезійної міцності на 22 %, що пов'язано з формуванням

оптимальної структури. В результаті розчинення макромолекули полівінілового спирту змочують поверхню частинок в оптимальній кількості, яка забезпечує формування додаткових зв'язків між активними групами епоксидної смоли та полівінілового спирту. Аналогічний результат отримуємо в результаті введення до складу епоксидної композиції порошку полівінілхлориду. При цьому відбувається більш суттєве підвищення адгезійної міцності у 2 рази порівняно з немодифікованою системою для епоксикомпозиту, що містить порошок оксиду алюмінію в кількості 6 мас.ч. Очевидно, що молекули полівінілхлориду формують значно більше хімічних вузлів між активними групами компонентів.

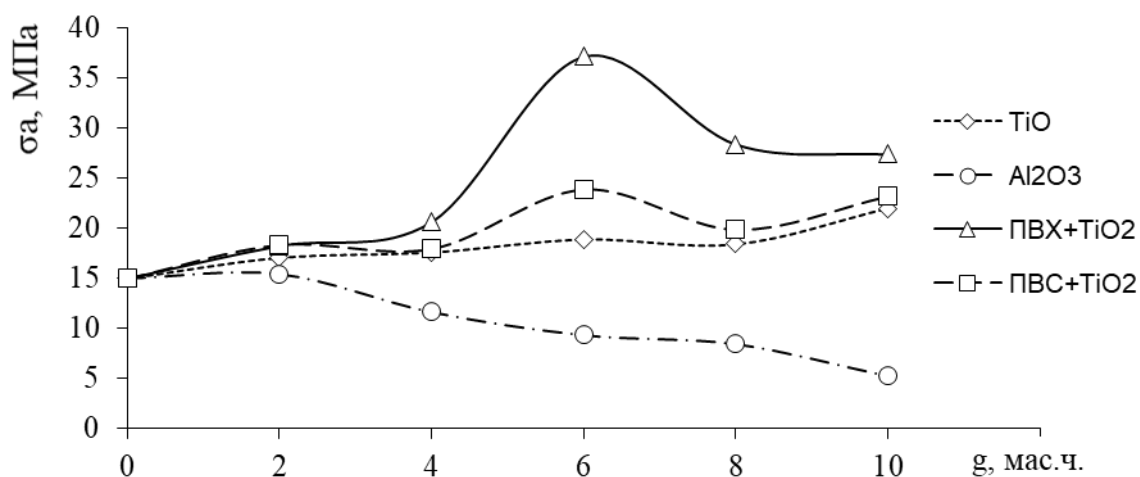


Рис. 3.9. Вплив вмісту оксиду титану на адгезійну міцність епоксикомпозитів

Незначне підвищення границі міцності при стисканні спостерігається для епоксикомпозитів з вмістом порошку оксиду титану 2 мас.ч. (рис. 3.10), що пояснюється наявністю перешкод на шляху переміщення макромолекул епоксидної смоли під впливом статичного навантаження. При підвищенні вмісту наповнювача відбувається утворення агломератів, які мають малу кількість хімічних вузлів між активними групами епоксидної компоненти та наповнювача. Введення порошку полівінілового спирту та полівінілхлориду

призводить до зростання границі міцності при стисканні на 7-10 %, однак дані модифікатори забезпечують вищу границю міцності за умови зростання вмісту наповнювача у системі.

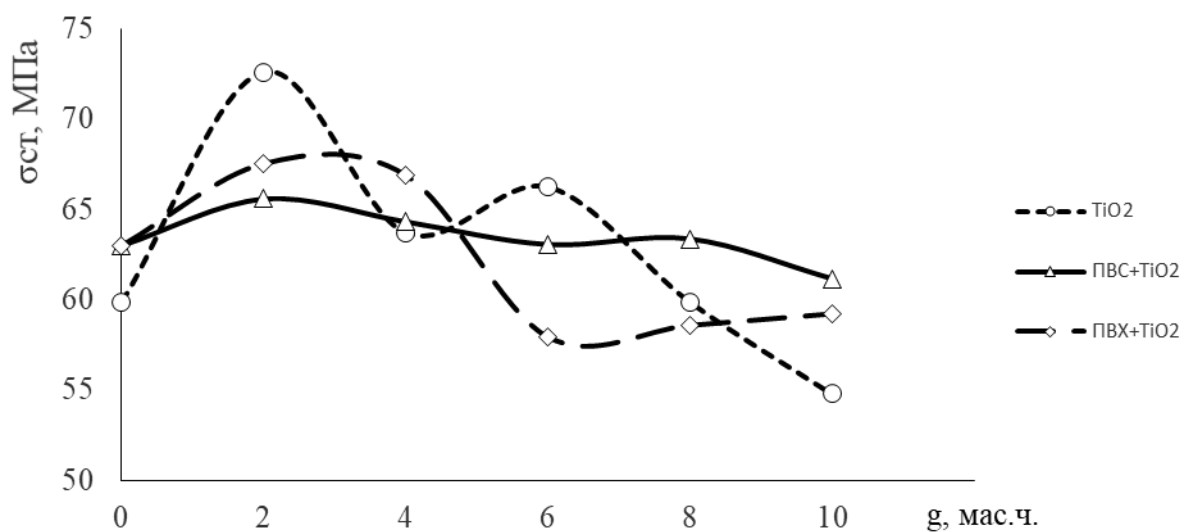
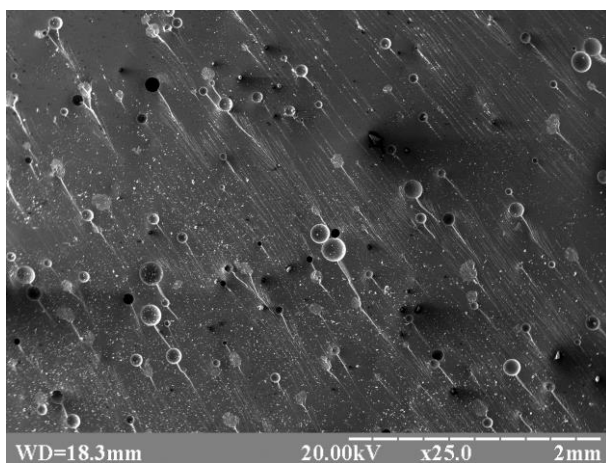
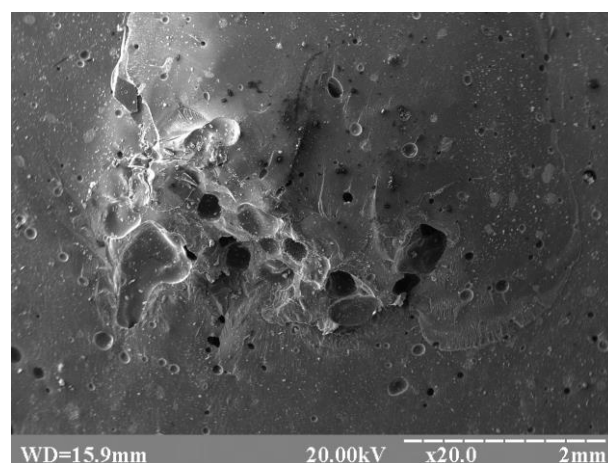


Рис. 3.10. Вплив вмісту оксиду титану на границю міцності при стисканні

У випадку введення циклогексанону в кількості 0,5 мл відбувається формування однорідної структури (рис. 3.11, а). Розчинення полівінілхлориду в циклогексаноні (0,3 мл) є недостатнім, оскільки відбувається неповне розчинення термопласту і його локалізація у вигляді неоднорідності (рис. 3.11, б).



а



б

Рис. 3.11. Фрактограми зламу поверхні епоксикомпозитних матеріалів, x20:

а – ЕД-20 + ПЕПА + циклогексанон 0,5 + ПВХ;

б – ЕД-20 + ПЕПА + циклогексанон 0,3 + ПВХ

Висновки

Встановлено, що введення порошку оксиду титану до складу епоксиполімерної матриці є більш доцільним порівняно з порошком оксиду хрому, оскільки відбувається підвищення механічних характеристик на 15-30 %. Це пов'язано із здатністю частинок порошку оксиду титану утворювати додаткові міжмолекулярні зв'язки з макромолекулами епоксидної матриці.

Оптимальний вміст порошку оксиду титану в епоксиполімерній матриці складає 6 мас. ч., в результаті чого відбувається формування епоксикомпозитного матеріалу з найвищими значеннями адгезійної міцності, міцності при стисканні, ударної вязкості та ступеня структурування в дослідженому інтервалі ступенів наповнення. Епоксикомпозити з нижчим вмістом даного порошку не забезпечують утворення достатньої кількості хімічних зв'язків, а за умови використання вищого вмісту відбувається агломерація частинок, що призводить до формування дефектної структури.

При формуванні епоксикомпозитів з невисоким вмістом порошку оксиду хрому значного підвищення механічних характеристик порівняно з епоксикомпозитами наповнених порошком оксиду титану не відбувається, оскільки на поверхні частинок порошку оксиду хрому знаходиться менша кількість гідроксильних груп, які приймають участь у процесі формування хімічних зв'язків епоксикомпозиту.

Зростання адгезійної міцності на 36 % відбувається за вмісту циклогексанону 0,5 мл порівняно з епоксикомпозитами без полівінілхлориду, що пов'язано з оптимальним вмістом речовини необхідної для повного розчинення частинок полівінілхлориду.

Підвищення у 2 рази адгезійної міцності епоксикомпозитів апретованих полівінілхлоридом відбувається в результаті введення порошку оксиду титану в

кількості 6 мас.ч. порівняно з епоксикомпозитами без порошку оксиду титану, що пов'язано з формування додаткових хімічних зв'язків між активними групами макромолекул епоксидної смоли та полівінілхлориду.

Список використаної літератури

1. Фокин М.Н., Емельянов Ю.В. Защитные покрытия в химической промышленности. – М.: Химия, 1981. – 304с.
2. Рейман А.И., Защитные лакокрасочные покрытия – Л.: Химия, 1982. – 320с.
3. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. – 232 с.
4. Карякина М.И., Попцов В.Е. Технология полимерных покрытий. – М.: Химия, 1983. – 335с.
5. Защитные покрытия строительных конструкций: Справочное пособие / Под ред. Ожиганов Ч.И. – К.: Будивельник, 1980. – 158с.
6. Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов: Справочное пособие / Под ред. М.М. Гольберга. – М.: Химия, 1978. – 512 с.
7. Зубов П.И., Сухарева Л.А. Структура и свойства полимерных покрытий. - М.: Химия, 1982. – 256с.
8. Яковлев А.Д., Зенченко Ю.Н. Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе. – Л.: Химия, 1971. – 254с.
9. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам: Пер. с англ. – М.: Энергия, 1973. – 416 с.
10. Барашков Н.Н. Полимерные композиты: получение, свойства, применение. – М.: Наука, 1984. – 128с.
11. Лакокрасочные материалы: Справочное пособие / Под ред. М.Л. Ливиц., Б.И. Пищялковский. – М.: Наука, 1984. – 128с.
12. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие / Под ред. П.Г. Бабаевского: Пер. с англ. – М.: Химия, 1981. – 736с.

13. Colin Walker. Polymer Coatings / Colin Walker. – 2002.
14. Сополимерное покрытие контейнеров из алюминиевого сплава для пищевых продуктов и напитков [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <https://findpatent.ru/patent/223/2232649.html>.
15. Способ получения полимерного покрытия на поверхности алюминия [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <https://findpatent.ru/patent/268/2685354.html>.
16. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам: Пер. с англ. – М.: Энергия, 1973. – 416 с.
17. Будова та морфологія частинок TiO_2 , одержаних рідкофазним гідролізом $TiCl_4$ / І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, Л.І. Миронюк. – 2011. – №2.
18. Титан діоксид [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/2205/titan-dioksid>.
19. Окис хрому [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: http://www.plasma.com.ua/ua/chemistry/chemistry/chromium_oxide.html.
20. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс: В 2 ч. / Изд. 2-е, перероб. и доп. Поликонденсационные и химически модифицированные пластические массы. М.: Высшая школа, 1977. – Ч. 2. – 264 с.
21. Карякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. – М.: Химия, 1988.– 272 с.