

УДК 678.066.046.016

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СЛУЖЕБНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОВМЕЩЕННЫХ ОЛИГОМЕРНЫХ МАТРИЦ

В.В. ДМИТРОЧЕНКО*(Солигорский Институт проблем ресурсосбережения с Опытным производством)*

Изучено влияние наполнителей на прочностные, адгезионные характеристики, химическую стойкость композитов. Показано, что, не изменяя состав совмещенной матрицы и варьируя содержание минерального наполнителя, можно достичь оптимального сочетания прочностных, адгезионных характеристик композита для защитных покрытий и обеспечить его стойкость в эксплуатационной среде.

Композиционные материалы для защитных покрытий металлических деталей и конструкций должны сочетать комплекс характеристик, обеспечивающих заданные показатели эксплуатационного ресурса, технологичность изготовления и применения, требуемые технико-экономические показатели. Минеральные наполнители и модификаторы применяют в композиционном полимерном материаловедении давно. Однако при этом считали, что такие компоненты являются преимущественно инертным веществом, обеспечивающим снижение расхода дорогостоящего полимерного связующего и повышающим некоторые характеристики композитов, например, стойкость к электрическому пробое. Исследования последних лет свидетельствуют, что частицы минералов природного происхождения при определенных условиях технологического воздействия могут приобретать особые характеристики поверхностного слоя, которые придают композитам новые служебные качества: синергическое сочетание адгезионной прочности, износостойкости, коррозионной стойкости. Для эффективного применения минеральных наполнителей необходимо изучение физико-химических, материаловедческих и технологических аспектов их влияния на структуру и свойства полимерных матриц. Особый интерес в этом плане представляют матрицы на основе олигомеров сшивающихся смол: эпоксидных, полиэфирных, фенолформальдегидных, модифицированных термопластичными полимерными и олигомерными компонентами [1, 2]. Такое модифицирование обуславливает одновременное сочетание высоких адгезионных характеристик композитов к различным подложкам с повышенной стойкостью к коррозионно-механическому изнашиванию под действием потока абразивосодержащих агрессивных сред.

Исследования влияния состава и соотношения компонентов в полимерной совмещенной матрице позволили обосновать выбор состава, масс. %:

1) эпоксидная смола ЭД-20 - 100; полиэтиленполиамин (ПЭПА) - 30; фенольная смола (ФС) - 16; поливинилбутираль (ПВБ) - 2;

2) эпоксидная смола ЭД-20 - 100; полиэфирная смола ПН-1 - 30; ПЭПА - 30; ПВБ - 2.

Для повышения показателей прочностных и адгезионных характеристик в состав совмещенной матрицы вводили различные наполнители: муку диабазовую, отсеv гранитного щебня, тальк, шлифзерно, силикат натрия.

Результаты прочностных испытаний разработанных композитов представлены на рис. 1 и в табл. 1 и 2.

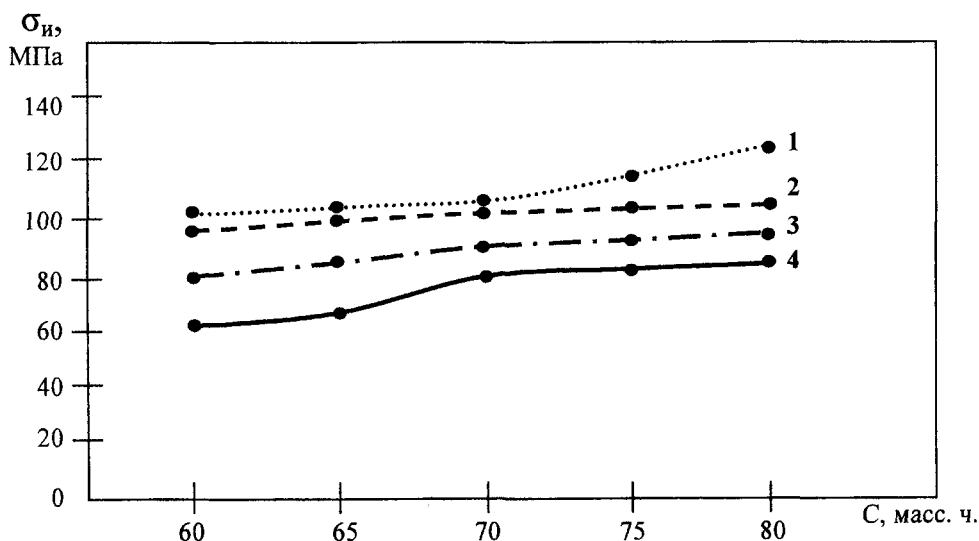


Рис. 1. Зависимость показателя прочности при изгибе от типа и содержания наполнителя: 1 - мука диабазовая; 2 - электрокорунд; 3 - отсеv гранитного щебня; 4 - тальк

Анализ данных по прочности при изгибе и прочности при сжатии показывает, что наилучшими показателями обладает композиция, наполненная 70...80 масс. ч. муки диабазовой. Вероятно, на поверхности зерен диабазовой муки имеются поры, благодаря которым зерна хорошо пропитываются связующим, поэтому композиции обладают повышенной прочностью. В таблице 1 приведены результаты испытания наполненных композиций по показателю прочности при сжатии.

Таблица 1

Зависимость прочности при сжатии от типа и содержания наполнителя

Содержание наполнителя, масс. ч.	Прочность при сжатии, МПа			
	мука диабазовая	тальк	отсев гранитного щебня	электрокорунд (шлифзерно)
60	703,9	918,0	913,6	740,0
70	817,6	821,6	802,0	665,0
80	643,2	772,2	834,0	720,0

Для определения композиций с оптимальной формоустойчивостью была вычислена линейная усадка композитов. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Линейная усадка композитов

Содержание наполнителя, масс. ч.	Усадка, %			
	мука диабазовая	тальк	отсев гранитного щебня	электрокорунд
60	1,4	1,5	0,1	1,0
70	0,6	1,3	0,3	1,0
80	0,8	0,8	0,5	1,5

Как видно из представленных в табл. 2 данных, наименьшей усадкой обладают композиции, содержащие 70...80 масс. ч. муки диабазовой и отсева гранитного щебня.

Исследованы прочностные и адгезионные характеристики композиций, содержащих в качестве целевой добавки ненасыщенную полиэфирную смолу (табл. 3).

Таблица 3

Свойства композитов на основе ЭД-20, модифицированной смолой марки ПН-1

Содержание, масс. ч.		Свойства				
ЭД-20	ПН-1	Адгезия, МПа	Прочность, МПа		Химическая стойкость, %	Плотность, кг/м³
			изгиб	сжатие		
100	10	3,2	13,2	21	0,9	1247
100	30	3,6	15,6	29	0,95	1225
100	50	3,1	12	27	0,97	1217
100	70	2,7	10,2	24,5	0,99	1206
100	100	2,2	8,3	20,5	1,1	1170

В качестве отвердителя в композициях использован ПЭПА в количестве 30 ч. на 100 ч. смолы ЭД-20.

Как видно из данных табл. 3, оптимальным является содержание ненасыщенной полиэфирной смолы (НПЭС) в совмещенной матрице в количестве 30 ч. на 100 ч. ЭД-20, так как данная композиция имеет наиболее высокие характеристики физико-механических свойств. Это композиционное связующее выбрано в качестве базового для наполнения.

Наполнение совмещенных матриц осуществляли тальком и NaSiF как индивидуально, так и комплексно при соотношениях, указанных в табл. 4.

Таблица 4

Показатели адгезионной прочности композиций в склейках с металлами

Наполнитель в совмещенной матрице	Адгезионная прочность, МПа, при содержании наполнителя, масс. %				
	10	30	50	70	100
Тальк	5,3	7,8	13,5	17,6	16,5
NaSiF	6,2	10,4	10,8	7,2	7,0
NaSiF : тальк = 7:5	5,7	7,9	10,2	12,3	11,5
NaSiF : тальк = 5:5	6,2	7,8	12,7	14,5	13,8
NaSiF : тальк = 5:7	6,5	8,2	14,3	18,5	15,8

Получены зависимости адгезионной прочности на сдвиг композиций от содержания талька и NaSiF.

Как следует из данных, приведенных в табл. 4, с возрастанием содержания наполнителей (талька и NaSiF) адгезионная прочность композиций возрастает до некоторого предела содержания наполнителя (порядка 70 ч.). Наиболее высокое значение адгезионной прочности характерно для композиции, содержащей комплексный наполнитель (тальк: NaSiF при соотношении 7 : 5), в количестве 70 масс. ч.

Исследована зависимость прочности при изгибе композиций от содержания наполнителя (рис. 2).

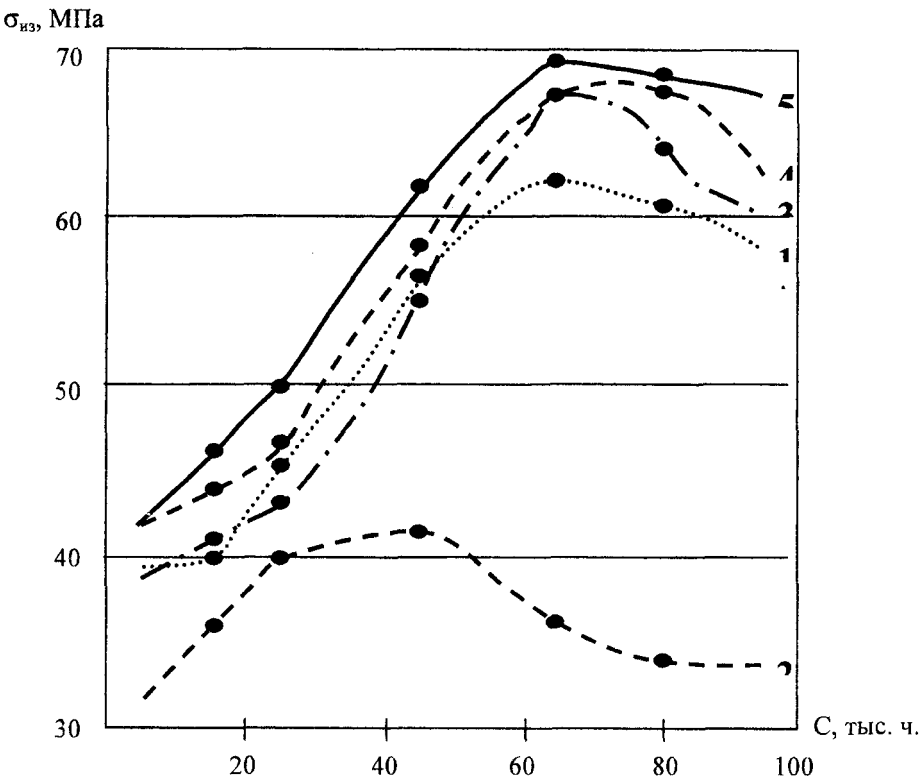


Рис. 2. Зависимость показателя прочности при изгибе композиций от содержания наполнителя: 1 - тальк; 2 - NaSiF; 3 - NaSiF : тальк = 7 : 5; 4 - NaSiF : тальк = 5 : 5; 5 - тальк : NaSiF = 7:5

Из рисунка 2 следует, что зависимость прочности при изгибе от содержания наполнителя носит экстремальный характер, а содержание наполнителя в композиции порядка 70 ч. является оптимальным. Наибольшую прочность при изгибе имеет композиция, содержащая в качестве наполнителя смесь порошкообразных компонентов - тальк: NaSF при соотношении 7 : 5 соответственно.

Исследованы показатели прочности на сжатие наполненных композиций. Результаты исследований представлены в табл. 5.

Таблица 5

Показатели прочности при сжатии композиций на основе ЭД-20 + НПЭС

Наполнитель в совмещенной матрице	Прочность при сжатии, МПа, при содержании наполнителя, масс. %				
	10	30	50	70	100
Тальк	292	308	343	394	405
NaSiF	282	305	334	301	295
NaSiF : тальк = 7:5	293	307	339	387	396
NaSiF : тальк = 5:5	305	343	357	386	403
NaSiF : тальк = 5:7	301	328	345	387	405

Из приведенных в табл. 1 данных следует, что прочность при сжатии наполненных композиций, как правило, увеличивается с увеличением содержания наполнителя.

Расчетным образом определена плотность наполненных образцов. Результаты расчета представлены в табл. 6.

Получены зависимости адгезионной прочности на сдвиг композиций от содержания талька и NaSiF. Как следует из данных, приведенных в табл. 4, с возрастанием содержания наполнителей (талька и NaSiF) адгезионная прочность композиций возрастает до некоторого предела содержания наполнителя (порядка 70 ч.). Наиболее высокое значение адгезионной прочности характерно для композиции, содержащей комплексный наполнитель (тальк : NaSiF при соотношении 7 : 5), в количестве 70 ч.

Исследована зависимость прочности при изгибе композиций от содержания наполнителя (рис. 2).

Таблица 6

Расчетная плотность наполненных композитов на основе ЭД-20 + НПЭС

Наполнитель в совмещенной матрице	Плотность, кг/м³, при содержании наполнителя, масс. %				
	10	30	50	70	100
Тальк	1263	1271	1279	1287	1298
NaSiF	1251	1260	1270	1278	1288
NaSiF : тальк = 7:5	1255	1263	1273	1281	1290
NaSiF : тальк = 5:5	1258	1266	1276	1284	1292
NaSiF : тальк = 5:7	1261	1269	1278	1285	1294

Как видно из данных, представленных в табл. 6, с увеличением содержания наполнителя плотность композиции возрастает.

Важнейшим критерием качества композиционных материалов для защитных покрытий является сохранение прочностных характеристик при длительном контакте с агрессивными эксплуатационными средами. В качестве модельной эксплуатационной среды выбрали 10 масс. % водный раствор NaCl.

Результаты исследований стойкости композитов на основе совмещенных матриц ЭД-20 + НПЭС и ЭД-20 + ФФС, модифицированных ПВБ, представлены ниже. Стойкость к воздействию агрессивной среды оценивали по показателям поглощения и прочности при изгибе (рис. 3, 4; табл. 7).

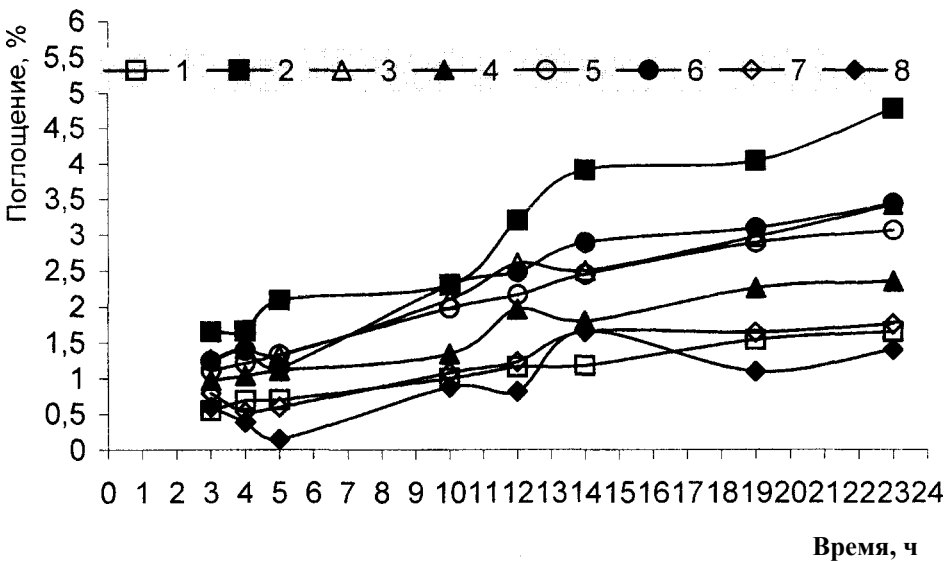


Рис. 3. Химическая стойкость композитов:

- 1 - ЭД-20 + ПЭГТА + ФС + ПВБ + 70 масс. ч. муки диабазовой; 2 - ЭД-20 + ПЭПА + ФС + ПВБ + 80 масс. ч. муки диабазовой;
- 3 - ЭД-20 + ПЭПА + ФС + ПВБ + 70 масс. ч. талька; 4 - ЭД-20 + ПЭПА + ФС + ПВБ + 80 масс. ч. талька;
- 5 - ЭД-20 + ПЭПА + ФС + ПВБ + 70 масс. ч. электрокорунда; 6 - ЭД-20 + ПЭПА + ФС + ПВБ + 80 мас. ч. электрокорунда;
- 7 - ЭД-20 + ПЭПА + ФС + ПВБ + 70 масс. ч. отсева гранитного щебня;
- 8 - ЭД-20 + ПЭПА + ФС + ПВБ + 80 масс. ч. отсева гранитного щебня

Образцы, подвергнутые испытанию на химическую стойкость, дополнительно испытаны по показателю прочности при изгибе. Результаты испытания образцов представлены в табл. 7.

Таблица 7

Показатели прочности при изгибе композитов после экспозиции в коррозионной среде

Содержание наполнителя, масс. ч.	Прочность при изгибе, МПа			
	мука диабазовая	тальк	отсев гранитного щебня	электрокорунд
60	72	60	125	82
70	80	65	155	80
80	86	58	155	75

Анализ приведенных на рис. 3 и в табл. 7 данных показывает, что для композиций, наполненных мукой диабазовой, электрокорундом и тальком показатель прочности при изгибе после 23 часов обработки в солевом растворе уменьшается на 20...50 %. Для образцов, содержащих в качестве наполнителя мелкодисперсный отсев гранитного щебня, имеет место увеличение прочности на изгиб на 22...47 % по сравнению с исходным образцом. Вероятно, в данном случае свободные ионы, имеющиеся на поверхности частиц гранита, взаимодействуют с водородными ионами воды с образованием свободных гидроксидов, что обуславливает щелочную среду (рН) гранита, а щелочная среда для эпоксидных композиций, отвержденных полиаминами, способствует частичному упрочнению материала.

Композиционные материалы на основе матрицы ЭД-20 + НПЭС также существенно различаются по стойкости к воздействию агрессивной среды (рис. 4).

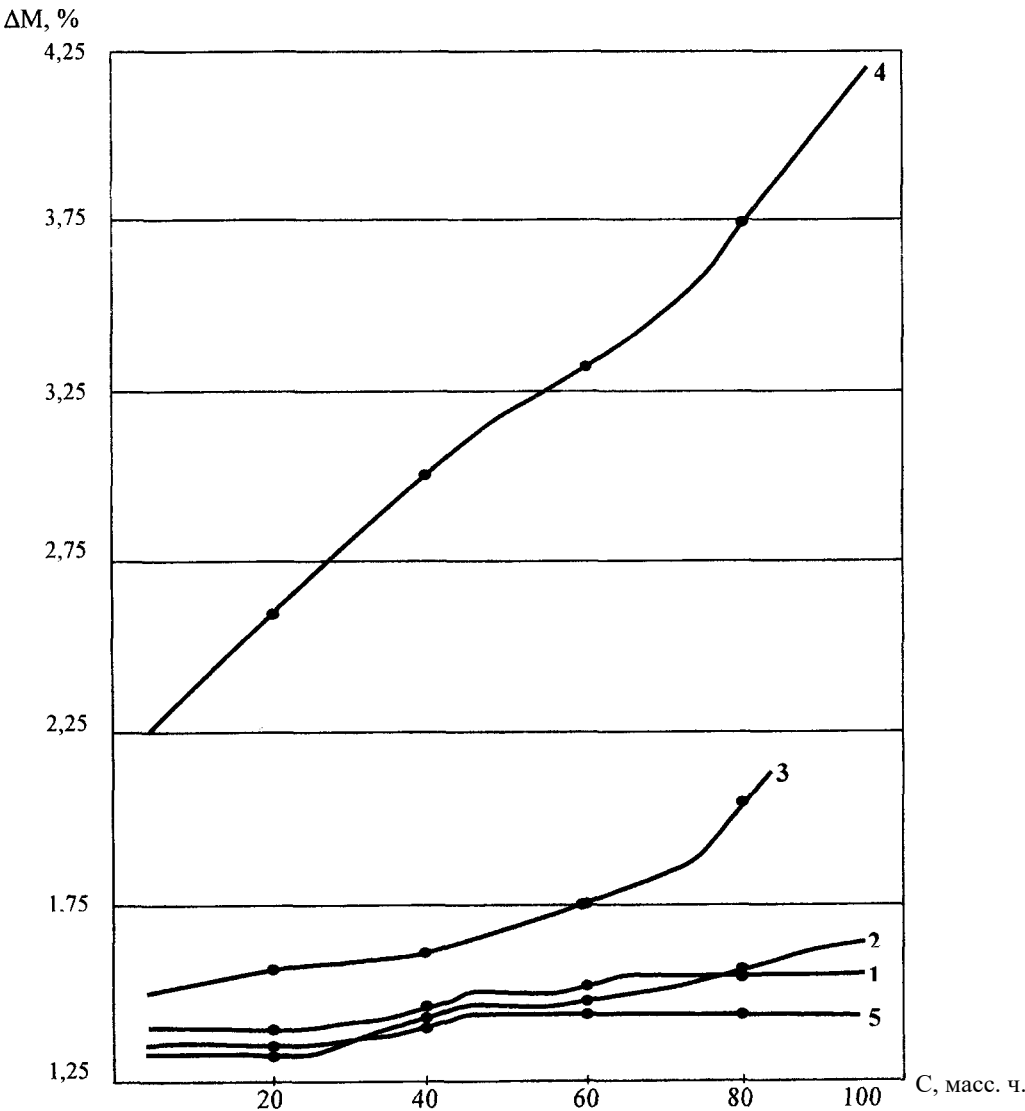


Рис. 4. Зависимость показателя поглощения композиций от вида и содержания наполнителя (72 ч. в 10 %-ном солевом растворе): 1 - тальк; 2 - NaSiF; 3 - NaSiF : тальк = 7 : 5; 4 — NaSiF : тальк = 5 : 5; 5-NaSiF : тальк =5 : 7 (матрица ЭД-20 + НПЭС)

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что оптимальными физико-механическими характеристиками для использования в качестве защитного покрытия обладают образцы композита, содержащие 100 масс. ч. ЭД-20, 30 - ПЭПА, 16 - ФС, 2 - ПВБ раствор в ацетоне, 70..80 - отсева гранитного щебня. Для композитов на основе совмещенной матрицы 100 ЭД 20, 30 ПЭПА, 30 НПЭС, 2 ПВБ наименьшую химическую стойкость имеет композиция, содержащая NaSiF (см. рис. 4, кривая 4), а наибольшую - композиция, содержащая тальк в сочетании с NaSiF (см. рис. 4, кривая 5).

Таким образом, не изменяя состав совмещенной матрицы и варьируя содержание минерального наполнителя, можно достичь оптимального сочетания прочностных, адгезионных характеристик композита для защитных покрытий и обеспечить его стойкость в эксплуатационной среде. Очевидно, что комплексный эффект может быть обусловлен нетрадиционным подходом к получению материала, например, при раздельном введении олигомерных компонентов совмещенного связующего или при обеспечении различной скорости их структурирования. Кроме того, защитное покрытие, очевидно, должно представлять многослойную структуру, каждый слой которой будет выполнять определенную функцию: адгезионную, прочностную, покровную.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белый В.А., Довгяло В.А. Полимерные покрытия. - Мн., 1976.-260 с.
2. Защитные коррозионно-стойкие покрытия / В.С. Ивашко, И.Л. Куприянов, А.И. Шевцов, Л.А. Мосина. - Мн.: Бестпринт, 1996. - 370 с.