

КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ И РАЗРАБОТКА СОСТАВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ И ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ С ПОНИЖЕННЫМИ ВНУТРЕННИМИ НАПРЯЖЕНИЯМИ, ВЫСОКИМИ АДГЕЗИОННЫМИ И КОГЕЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ И ВЫСОКОЙ ДОЛГОВЕЧНОСТЬЮ

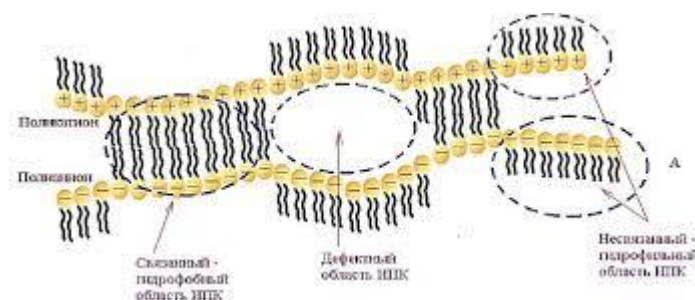
Б.М.ТОЖИБОВ¹, канд, техн, наук, доц.
Г.Каканд, Узбекистан

²Какандский Государственный университет

В результате теоретических и экспериментальных исследований особенности возникновения и накопления внутренних напряжений в полимерных и лакокрасочных покрытиях и пути их понижения выявлены, что внутренние напряжения и существенно влияют на механические, адгезионные [1-2], электрофизические, теплофизические свойства и соответственно на долговечность покрытий.

Следовательно, исследование внутренних напряжений в полимерных и лакокрасочных покрытиях и их результатами косвенно можно судить о физико-механических свойств получаемых покрытий и соответственно можно судить о долговечности.

В связи с этим в данной диссертационная работа была посвящена, в основном, исследованию внутренних напряжений возникающих в полимерных и лакокрасочных покрытиях, и пути их снижения и соответственно повышению их долговечности с целью применения в машиностроении, в частности, в сельскохозяйственных машинах и механизмах.



В связи с этим нами были исследованы возникающих внутренних напряжений в процессе прогрева и охлаждения покрытий из эпоксидной смолы ЭД-20, и полиэфирных лаков (рис.1.).

Установлено, что при температуре 20°C , то есть ниже температуре стеклования ($40-80^{\circ}\text{C}$), внутреннее напряжение у эпоксидных покрытий составляет от 3,0 до 5,0 МПа. При этом низкие значения внутренних напряжений 3,0 МПа у эпоксидных покрытий находится в пределах от -20 до 40°C , то есть выше температуры стеклования эпоксидной смолы. Аналогичные картины наблюдаются у покрытий из полиэфирных лаков ПЭ-220 и ПЭ-29. При этом возникающих внутренних напряжений в полиэфирных покрытиях почти в несколько раз ниже и находится в пределах от 0,1 до 5,0 МПа.

Установлено, что молекулярная масса полимера существенно влияет на возникновение внутренних напряжений в покрытиях. Так, с увеличением молекулярной массы дициановых эпоксидных смол 300 до 3500 у покрытий полученных из них снижается от 20,0 до 1,0 МПа. Этого можно объяснить снижением эпоксидных групп от 24,8% до 2,0% и с увеличением содержания гидроксильных групп 0,1 до 6,8% (таблиц 1)

Нами проведены исследования надмолекулярной структуры покрытий из эпоксидных смол с 4% и 20% объемным процентом рутилом. Результаты исследования показали с увеличением толщины эпоксидных покрытий до 400 мкм неоднородность структуры по толщине покрытия сохраняется, однако размер структурных элементов на границе с подложкой слоев и слоев, граничащих с воздухом, почти на порядок уменьшается. В результате чего структура становится более однородной по толщине покрытий, чем для покрытий меньшей толщины. Уменьшение размера структурных элементов, по-видимому, приводит к уменьшению межмолекулярного взаимодействия. Это сопровождается нарастанием внутренних напряжений с увеличением толщины пленки и уменьшением теплофизических параметров покрытий.

Для сравнения внутренние термические напряжения исследовали в покрытиях из термореактивных эпоксидных смол и полиэфирного лака ГТЭ-29. (рис.1). Из

результатив исследований внутренних напряжений, с увеличением температурой для термореактивных эпоксидных покрытий существенно различаются. При нагревании термореактивных покрытий до 40 °С напряжения снижаются, затем в покрытиях из лака ПЭ-29 они не изменяются, а из ЭД-20 - увеличиваются, несмотря на дальнейшее повышение температуры. При охлаждении внутренние напряжения в этих покрытиях возрастают быстрее, чем снижались при нагревании. В покрытиях из лака ПЭ-29 они увеличиваются в 2 раза, а в покрытиях из ЭД-20 — в 8 раз по сравнению с исходными. Показано, что увеличение внутренних напряжений, связано с ростом глубины отверждения этих полимеров в процессе нагревания.

Далее рассмотрим зависимость долговечности от структурирования алкидных полимерных покрытий под действием тепла, света и влаги, которые обуславливает линейное нарастание энергии разрушения с увеличением внутренних напряжений, а эта в свою очередь влияет на снижение долговечности покрытий. Как показывает результаты ИК- спектроскопический исследований, что долговечность существенно зависит от внутренних напряжений в процессе старении алкидных полимерных покрытий (рис.4.1), то есть с увеличением внутренних напряжений в среде воды при 20°С долговечность снижается от -5,2 lgt [мин] до 4,3 lgt [мин], а в среде воздуха при 180°С долговечность от 3,8 lgt [мин] до 3,1 lgt [мин]. Это можно будет объяснить результатом исследований зависимости энергии активации разрушения при старении алкидных покрытий, то есть с увеличением энергии активации разрушения в воде при 20°С с 12 кДж/моль до 36 кДж/моль внутреннее напряжение увеличивается от 0,3 Мпа до 2,2 Мпа, а в на воздухе при 180°С энергия активации разрушения увеличивается от 32 кДж/моль до 44 кДж/моль, при этом внутренние напряжения увеличивается от 1,5 МПА до 3,0 МПА.

Было изучено влияние ультрафиолетового излучения структурными превращениями происходящих в полимерном материале на процесс старения алкидных полимерных покрытий, исследовались также структурные превращения в межфазных слоях на границе покрывной пленки и подложка. Скорость старения оценивалась по изменению степени превращения групп СО полиэфира и ОН-групп на поверхности Аэросила, участвующих в химическом взаимодействии с

образованием водородных связей, а также по изменению внутренних напряжений в процессе старения покрытий.

Таким образом, между внутренними напряжениями и долговечностью существует экспоненциальная зависимость, на характер этой зависимости не влияют химический состав пленкообразующего, природа подложки, условия эксплуатации покрытий, температура их формирования, а также сложные структурные превращения, происходящие в процессе старения.

Полученные закономерности позволили установить корреляция между долговечностью покрытий при натурных испытаниях и в условиях ускоренных методов старения, а также обосновать выбор ускоренных методов старения в соответствии с характером физико-химических процессов, протекающих в реальных условиях их эксплуатации, при этом, зависимость долговечности покрытия сохраняется при оценке ее по изменению других физико-химических характеристик в процессе старения: твердости, прочности при ударе, характеристики состояния покрытий по десятибалльной системе, глубины превращения функциональных групп в процессе полимеризации.

В этом аспекте были исследованы влияние грунта – подложка АГМ-9 на возникновение внутренних напряжений покрытий. При этом наименьшие внутренние напряжения и повышение физико-механические свойства термореактивных полимерных покрытий наблюдается при введении 0,03%-0,7% об. грунта АГМ.

Дальнейшее увеличение содержаний грунта АГМ в полимерных покрытиях увеличивает внутренних напряжений и снижает физико-механические характеристики покрытий.

Анализ полученных результатов влияние кремноорганической модификации полиэфирных покрытий показали, что при введении в полимер 0,2% кремноорганического модификатора наблюдается возникновение на и меньшие внутренние напряжений в покрытиях на их основе. Эта происходит за счёт упорядочения сетчатой структуры из анизодиаметрических структурных элементов полимерного покрытия.

Следует отметить, что несмотря у полиэфирные и алкидные покрытия имеют низкие внутренние напряжений, но они существенно уступает по физико-механическим свойствам эпоксидным полимерным материалом и покрытиям на их основе.

Как показали результаты исследований среди эпоксидных покрытий наименьшие внутренние напряжения и высоки антикоррозионные свойстве имеет покрытий на основе эпоксидного полимера марки Э-41, среди полиэфирных покрытий наименьшие внутренние напряжений имеет покрытий на основе полиэфирной смолы марки ПЭ-220. Среди подслоиных грунтов наименьшие внутренние напряжений позволяет обеспечить грунт КФ-1 и грунт на основе эластомера марки СКД-1.

В учитывая выше отмеченного с целью разработки более эффективных покрытий, имеющие пониженные внутренних напряжений и высокие адгезионные свойства и соответственно повышенной долговечности нами для разработки композиционный полимерных и лако-красочных материалов, покрытия из них имеющих низкий внутренних напряжении были выбраны эпоксидная смола марки Э-41 и полиэфирная смола марки ПЭ-220 и алкидный полимер. Кроме того учитывая, что эпоксидная смола ЭД-20 имеет высокие адгезионные и физико-механические свойства, а также коррозионностойкости также были выбраны как объект исследования для разработки полимер-полимерных лакокрасочных материалов. В качества подслоиных грунтов были выбраны КФ-1 и СКФ-1.

Таким образом, на основе комплексных анализов полученных экспериментальных результатов установлено, что при формирование полимерных и лакокрасочных покрытий, за счет усадочных давлений, возникает и накапливается внутренние напряжений за счет образования трехмерной густой структуры в объеме покровной пленки.

В таблице 1. приведены значение внутренних напряжений и физико-механические свойства исследуемых полимерных покрытий.

Таблица 1.

Внутренние напряжения и физико-механический свойства следуемых

полимерных и лакокрасочных покрытиях

Полимерные материалы и покрытия на их основе	Температура формирования покрытий, °С	Температура стеклования, °С	Разрывная прочность, бр, МПа	Внутренние напряжения, б _в _р , МПа	Коэффициент линейного расширения, 1/гр
Эпоксидная смола ЭД-20	100	60-80	90,0	12-20	$(0,4-0,6)10^{-4}$
Эпоксидный лак Э-41	100	60-80	70,0	8-15	$(0,3-0,5)10^{-4}$
Полиэфирная смола ПЭ-220	100	32-42	55,0	3-5	$(0,1-0,4)10^{-4}$
Алкидная смола	100	30-40	50,0	1-3	$(0,1-0,3)10^{-4}$

Как видно из таблицы 1, что возникновение и накопление внутренних напряжений у эпоксидных покрытиях доводится и находится в пределах 12-20 МПа, у эпоксидной смолы Э-41-8-15 МПа, у полиэфирных покрытий внутренние напряжений находится в пределах 3-5 МПа, а алкидных покрытиях находится в пределах 1-3 МПа в зависимости от различных технологических факторов.

Видно, что наибольшие внутренние напряжения возникают в покрытиях из полимеров, находящихся при температуре эксплуатации в стеклообразном состоянии, и особенно в покрытиях с пространственно-сетчатой структурой полимеров. Сравнительные данные для покрытий из олигомеров, образующих при термическом отверждении пространственно-сетчатую структуру, свидетельствуют о том, что наибольшие внутренние напряжения возникают при формировании покрытий из эпоксидных смол по сравнению, например, с полиэфирными олигомерами. Резкое нарастание внутренних напряжений при формировании

эпоксидных покрытий недостаточно объяснить только различиями в усадке или разности коэффициентов линейного расширения пленки и подложки. Коэффициент линейного расширения эпоксидных покрытий разного химического состава, как видно из табл. 3.1, изменяется в пределах от $(45—65)10^{-6}1/^\circ\text{C}$, а усадка не превышает 2%. Для покрытий на основе ненасыщенных полиэфиров в зависимости от их химического состава коэффициент линейного расширения больше $(70—200) \cdot 10^{-6}$, $1/^\circ\text{C}$, а усадка при отверждении составляет 10- 12%. Коэффициент линейного расширения покрытий из эластомеров, например, бутадиена и его производных, значительно больше и изменяется в пределах $(130—216) \cdot 10^{-6}1/^\circ\text{C}$. Внутренние напряжения, возникающие при термическом отверждении покрытий на основе эластомеров, мало отличаются от напряжений, возникающих в условиях формирования их при 20°C .

Следовательно, все это свидетельствует о том, что решающую роль в определении величины внутренних напряжений играет специфика структурных превращений при формировании полимерных покрытий, определяющая скорость протекания релаксационных процессов. Характер структурообразования в самом общем виде прежде всего определяется строением молекул пленкообразующих и их конформаций, спецификой образуемых ими надмолекулярных структур, числом, природой и распределением связей при формировании покрытий.

С целью разработки эффективных составов и способов композиционных полимерных и лакокрасочных материалов для получения покрытия машиностроительного назначения нами были исследованы внутренние напряжения и прочностных свойств в зависимости от соотношения эпоксидной и полиэфирной смолы, эпоксидной и акриловой смолы. На рисунке 1. приведены результаты этих исследований.

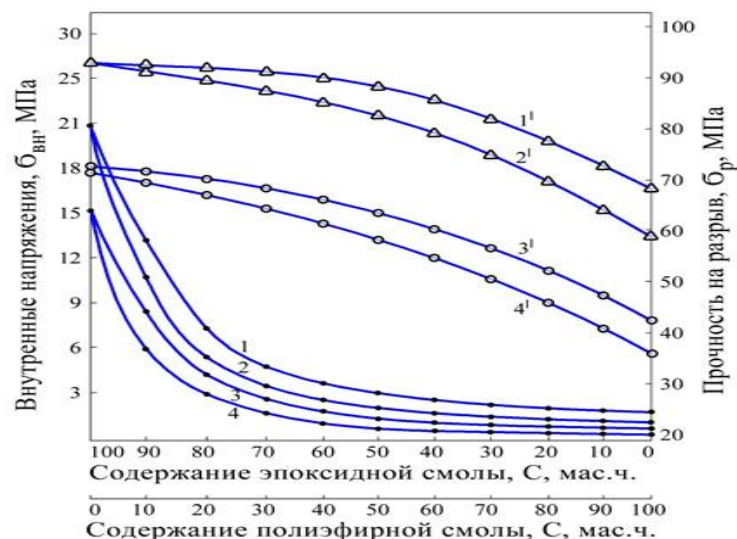


Рис. 2. Зависимость значение внутренних напряжений (1-4) и разрывной прочности (1'-4') покровной пленки от соотношения эпоксидной (ЭД-20) и полиэфирной (ПЭ-220) смолы (1), эпоксидной (ЭД-20) и алкидной смолы (2), эпоксидной (ЭД-41) и полиэфирной (ПЭ-220) смолы (3), эпоксидной (ЭД-41) и алкидной смолы (4)

На основе анализ кривых из рисунки 2. нами разработаны эффективные составы и свойства композиционных полимерных и лакокрасочных материалов из эпоксидных, полиэфирных и алкидных полимеров для применения в сельхозмашиностроении.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

5. С.С. Негматов, Т.У. Улмасов, Н.С. Абед, Б.М. Тожибоев, Ж.Н. Негматов, Н.А. Икрамов, Ш.А. Бозарбоев, Ш.Х. Жовлиев. Кинетика изменения внутренних напряжений при старении эпоксидных полимерных покрытий. // Композиционные материалы. – Ташкент, 2024. - №2, - С. 199-200.

6. Б.М.Тожибоев. Вопросы улучшения прочностных свойств полимерных композиционных покрытий. // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. № 12 (93), часть-2, Москва – декабр, 2021 г. - С.22-23.

7. N.Z. Muhiddinov, B.M.Tojiboyev. Mechanical use of polimer compositional materials. // Indonesial Journal of Innovation Studies Vol 10 No 1 (2020): Vol 10 (2020): January, Innovation in Mechanical Engineering. - Indonesial, 2020, pp. 1/1-3/3.

8. B.M.Tojiboyev, S.K.Atakhanova. Radiation Treatment Of Composite Polymer Coatings At Optimal Technological Parameters And Study Of Their Properties. // The American Journal of Engineering and Technology (ISSN – 2689-0984) Published: November 30, 2020. pp. 153-158.

Unmores