

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ И ПРОБЛЕМЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ

¹К.Н. Арюткин, ²Э.А. Бекбулатов, ²А.И. Купчишин, ¹А.Д. Мурадов

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы

²Казахский национальный педагогический университет им. Абая, г. Алматы

Проведены исследования поверхности, структуры и свойств композитных материалов на основе полиэфирных смол и естественных наполнителей. Описывается методика получения образцов.

В последние годы композитные материалы широко используются в различных отраслях промышленности. Особый интерес при этом представляют материалы, изготовленные на основе полиэфирных смол. [1] Эти материалы являются универсальными и применяются в современной промышленности, архитектуре и строительстве. К ним предъявляются разнообразные, а порой и жесткие требования. Поэтому диапазон их применения практически безграничен.

Использование композитного материала на основе полиэфирных смол улучшает физические и механические характеристики и несравнимо повышает химическую и абразивную стойкость. Иными словами, изделие из подобного композитного материала более долговечно и практично, чем аналогичное, изготовленное из природного материала. [2-4]

Комбинированное воздействие на материалы ионизирующим излучением и физических факторов, а также использование защитных и стабилизирующих добавок позволяет существенно улучшить характеристики таких материалов. [6-8]

Основные свойства композитного материала на основе полиэфирных смол определяются химической природой синтетической смолы, видом и содержанием мелкодисперсной фракции наполнителей. Он содержит в своем составе мелкодисперсные фракции наполнителей и заполнителей: мелкодисперсные наполнители с размером частиц менее 0,15 мм, заполнители — с размером зерен до 5 мм. Основным сырьем для изготовления литьевого мрамора являются порошки из молотого мрамора или кварцевого песка, а также порошки цемента и наполнителей.

С увеличением связности частиц уменьшается вероятность взаимодействия материала с внешней средой и затраты на его защиту. Порошок, являющийся исходным материалом для изготовления композитного материала на основе полиэфирных смол, в этом отношении занимает промежуточное положение между жидкостью и твердым телом, и обладает совокупностью свойств, в том числе текучестью, а в объеме каждой частицы — деформируемостью.

Для изготовления образцов использовалась смесь на основе метилового эфира метакриловой кислоты [9]. Рецепт данного образца включает в себя следующие компоненты:

1. Метилметакрилат ММА;
2. Солянокислый анилин СКА;
3. Диметиланилин ДМА (технический);
4. Перекись бензоила;
5. Меламино-формальдегидная смола К-421-02;
6. Наполнитель;

Для данной работы изготавливались образцы с пятью различными типами наполнителей:

1. Гранитная крошка с размерами зерна от 1 до 5 мм;
2. Мраморная крошка с размером частиц от 1 до 5 мм;

3. Песок;
4. Смесь из гранитной крошки (35% от массы наполнителя), мраморной крошки (35%), песка (29%) и красителя (1%);
5. Смесь из гранитной (25%) и мраморной крошки (25%), и песка (50%).

Изготовление образцов велось в следующем порядке. Сухой кварцевый песок перемешивался с мраморной крошкой, затем в смесь добавлялась смола метилметакрилат (ММА). После получения однородной массы в смесь добавлялся отвердитель и остальные компоненты. Тщательно перемешанную смесь помещали в форму. Далее смесь подвергалась обработке давлением при помощи пресса. Для данной НИР используется гидравлический пресс разработки Оренбургского КБ модели ДВ2428 с максимальным усилием 630 кН. Были разработаны и изготовлены приспособления для прессования – матрица, пуансон и выталкиватель. В результате получено несколько образцов изделий литьевого мрамора. Извлечение образца из формы не вызывает затруднений, если процедура обработки формы антиадгезионным покрытием проводилась в установленном режиме.

После изготовления часть образцов подвергалась облучению потоком электронов на установке ЭЛУ-4. Дозы облучения составляли от 40 до 170 кГр.

Определение пористости образцов

Поры относятся к внутренним, объёмным дефектам. Незапланированные поры могут изменить характеристики материала в худшую сторону: например, сделать его менее прочным или подверженным коррозии.

Для определения доли открытой и закрытой пористости в изделии используется метод, основанный на удалении газов в вакууме из изделий с последующей их пропиткой жидкостью известной плотности (обезгаженным маслом, ксилитом, бензоловым спиртом и т. п.).

Поскольку размеры частиц, используемых в производстве литьевого мрамора, составляют 1-5 мм, они имеют развитую поверхность, во многом определяющую их поведение, при дальнейшей обработке, и отличающую ее от обычных материалов, даже идентичного состава. Другой главной особенностью частиц является значительно большее содержание (относительное) в ней объёмных дефектов – пор и включений, чем в обычном материале.

Расчет пористости производился по следующим формулам:

$$\begin{aligned} \Pi &= [1 - (m_1 / (m_2 - m_3) d_k)] \cdot 100\%, \\ \Pi &= [(m_2 - m_1) d_{ж}] / [(m_2 - m_3) d_{пж}], \\ \Pi_{зак} &= \Pi - \Pi_{отк}, \end{aligned}$$

где Π , $\Pi_{отк}$, $\Pi_{зак}$ — соответственно общая, открытая и закрытая пористости; m_1 , m_2 , m_3 — масса непропитанного и пропитанного образца на воздухе и масса пропитанного образца в жидкости; d_k , $d_{пж}$ — плотность беспористого материала и пропитывающей жидкости, соответственно.

По определению степени пористости порошкового изделия, доли закрытой и открытой пористости нами был проведен ряд процедур. На первой стадии определялась плотность изделия. Для этого проводилось определение массы образцов, значения которых приведено в таблице 1. Сушку образцов проводили в вакууме.

Объем вытесненной образцом жидкости равен объему образца. На основе установленного значения объема определялась плотность образцов (таблица 2).

Для определения относительной пористости образцов необходимо знать плотность беспористого материала. Найдя его значение, определяем пористость (Таблица 3).

Из таблицы 3 видно, что в зависимости от состава образцы литьевого мрамора обладают различной пористостью. Увеличение числа компонент приводит к возрастанию его

пористости. Так самый сложный состав: гранит-мрамор-песок-краситель-смола обладает самой большой пористостью – 22,1%. Если убрать из данного состава краситель пористость уменьшится до 18,6%. Краситель представляет собой мелкодисперсный порошок, который имеет различные включения, влияющие на пористость. Этим и объясняется такое изменение пористости в данных образцах.

Таблица 1 – Масса образцов для различных условий

№	Состав	Масса до смачивания, г	Масса после смачивания, г	Масса после просушки, г
1	Гранит-смола	1,9	2,0	1,9
2	Мрамор-смола	2,6	2,6	1,7
3	Песок-смола	2,2	2,2	1,3
4	Гранит – смола – мрамор - песок- краситель	2,9	2,9	1,6
5	Мрамор-гранит-песок-смола	1,9	1,9	1,3

Таблица 2 – Плотность образцов литьевого мрамора для различного состава наполнителя

№	Состав	Масса после смачивания, г	Плотность образца, кг/м ³
1	Гранит-смола	2,0	2532,5
2	Мрамор-смола	2,6	1495,7
3	Песок-смола	2,2	1478,7
4	Гранит-смола-мрамор-песок-краситель	2,9	1012,4
5	Мрамор-гранит-песок-смола	1,9	1139,3

Таблица 3 – Пористость образцов различного состава

№	Состав	Плотность образца, кг/м ³	Плотность безпористого материала, кг/м ³	Пористость, %
1	Гранит-смола	2532,5	2700	6,2
2	Мрамор-смола	1495,7	1600	6,5
3	Песок-смола	1478,7	1650	10,3
4	Гранит- мрамор-песок-краситель -смола	1012,4	1300	22,1
5	Гранит-мрамор- песок-смола	1139,3	1400	18,6

Образцы составов: гранит-смола и мрамор-смола обладают почти одинаковой пористостью – 6,2% и 6,5%, соответственно. Образцы литьевого мрамора состава песок-смола обладают большей пористостью – 10,3%.

Анализируя полученные результаты можно сделать вывод, что уменьшение размеров исходного состава образцов приводит к увеличению пористости полученного изделия. Такой рост пористости связан со значительным содержанием в них объемных дефектов – пор и включений.

Исследование поверхности образцов

Исследования проводились на атомном сканирующем микроскопе ИНТЕГРА Терма, а также на электронном сканирующем микроскопе Quanta 200 3D. Ниже приведены снимки поверхностей композитных материалов.

На рисунке 1 представлены микрофотографии, полученные на АСМ, поверхности

композита с различными наполнителями: а) гранитная крошка-смола; б) мраморная крошка-смола; в) песок-смола. Из данных рисунков можно сделать вывод, что структура поверхности в большей степени зависит от размера частиц наполнителя.

Рисунок 2 иллюстрирует результаты, полученные при помощи электронного микроскопа. Большое количество засвеченных областей объясняется накоплением заряда на поверхности исследуемого образца, что говорит о диэлектрических свойствах композита.

На рисунке 3 приведены микрофотографии исследуемых образцов, облученных разными дозами: а) $0,4 \cdot 10^3$ Гр; б) $1,8 \cdot 10^3$ Гр. При увеличении в 4000 и 10000 раз соответственно (размеры включений обозначены).

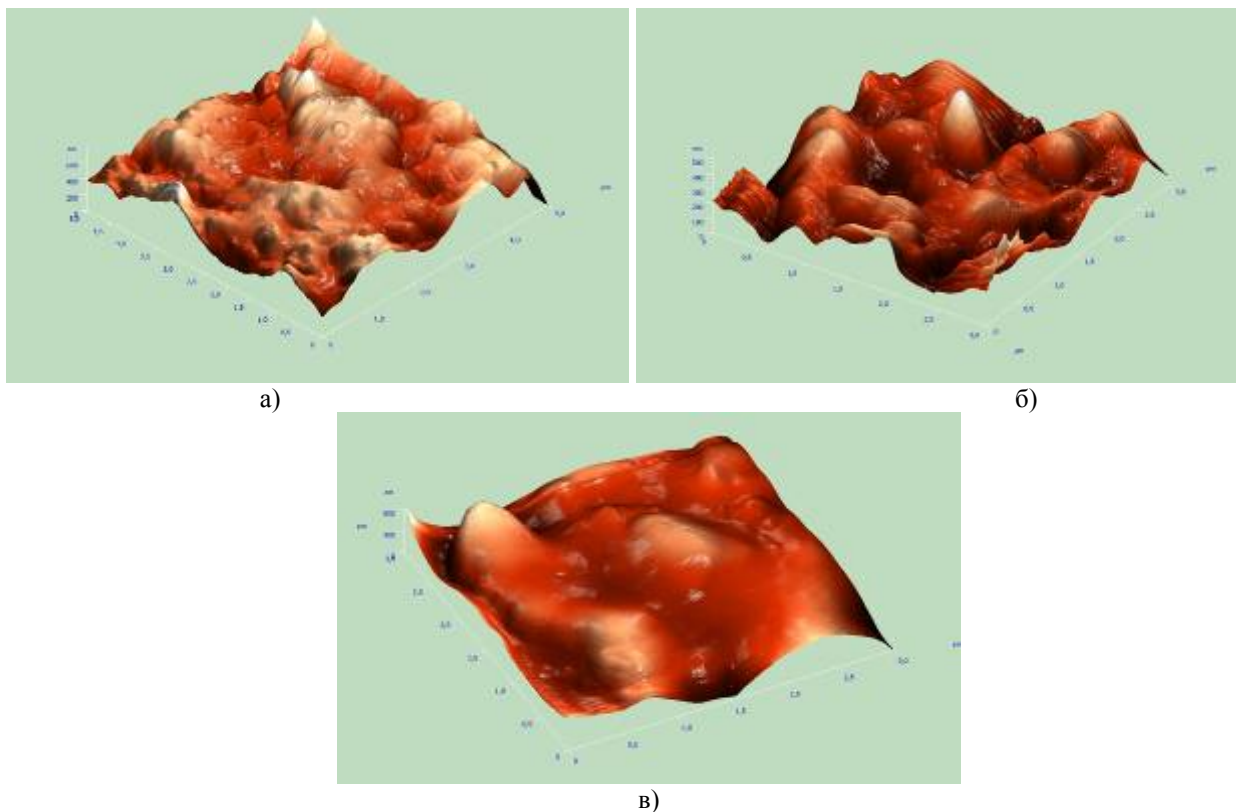


Рис. 1. Микрофотография поверхности литьевого мрамора состава: а) гранитная крошка смола; б) мраморная крошка – смола; в) песок смола

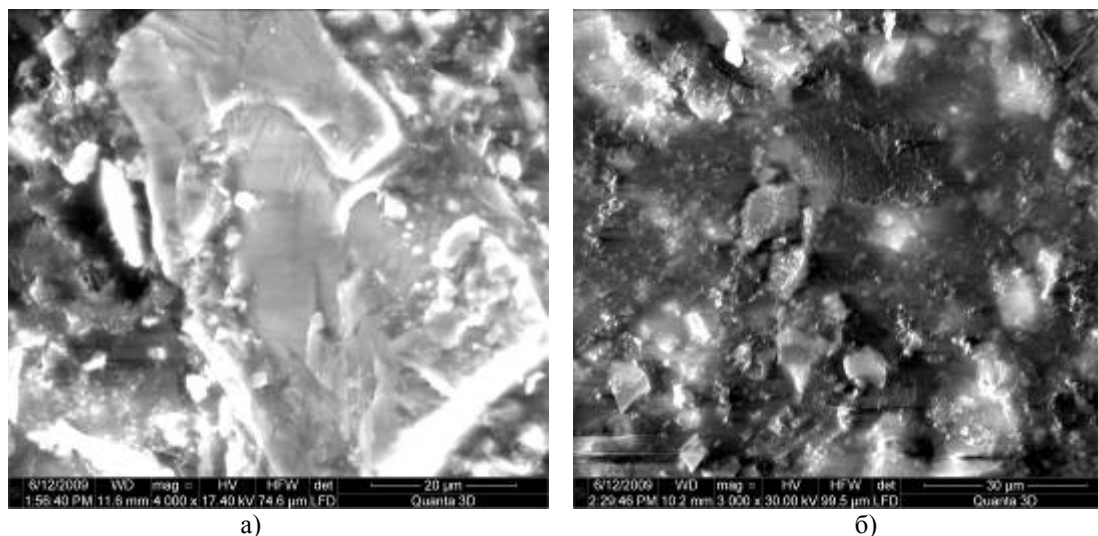


Рис. 2. Микрофотография поверхности литьевого мрамора состава: а) гранитная крошка-смола; б) мраморная крошка – смола. Увеличение в 4000 и 3000 раз соответственно

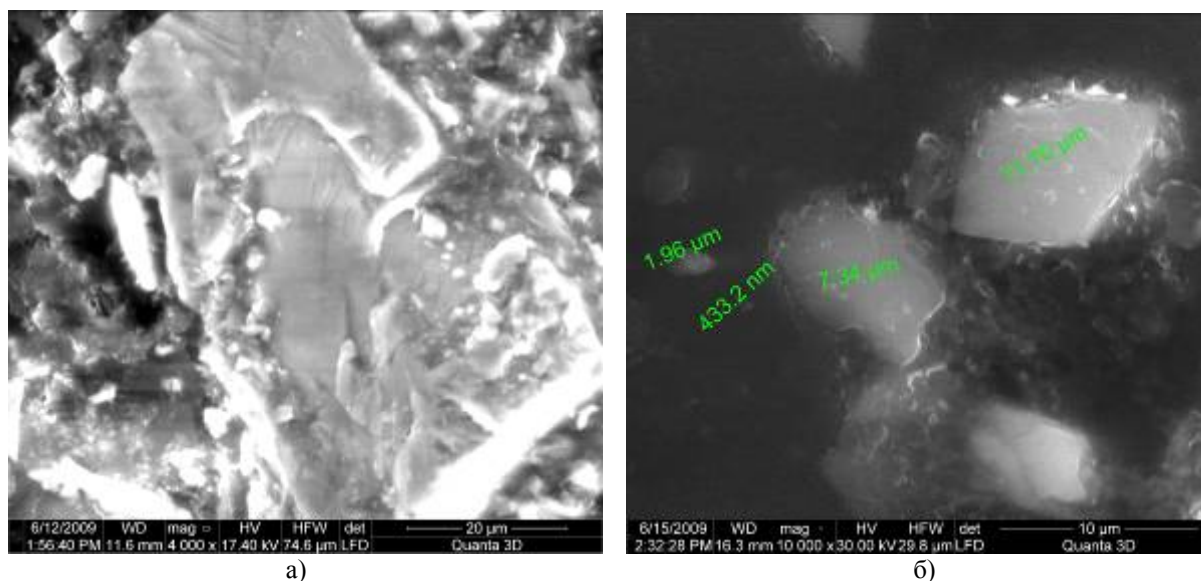


Рис. 3. Микрофотографии поверхности образцов гранитная крошка-смола, облученных электронами дозой: а) $0,4 \cdot 10^3$ Гр, (увеличение в 4000 раз); б) $1,8 \cdot 10^3$ Гр, (увеличение в 10 000 раз)

На рисунке 4 приведены результаты рентгенографических исследований не облученных (а) и облученных (б) образцов.

Как видно из рисунка 4 (а, б) с увеличением дозы электронного облучения общий фон на рентгенограмме падает, существенно уменьшается амплитуда линий, ряд пиков исчезает полностью, что связано с изменением микроструктуры образцов. Изменение структуры можно объяснить появлением дополнительных активных центров полимеризации, что в свою очередь приводит к полимеризации мономеров.

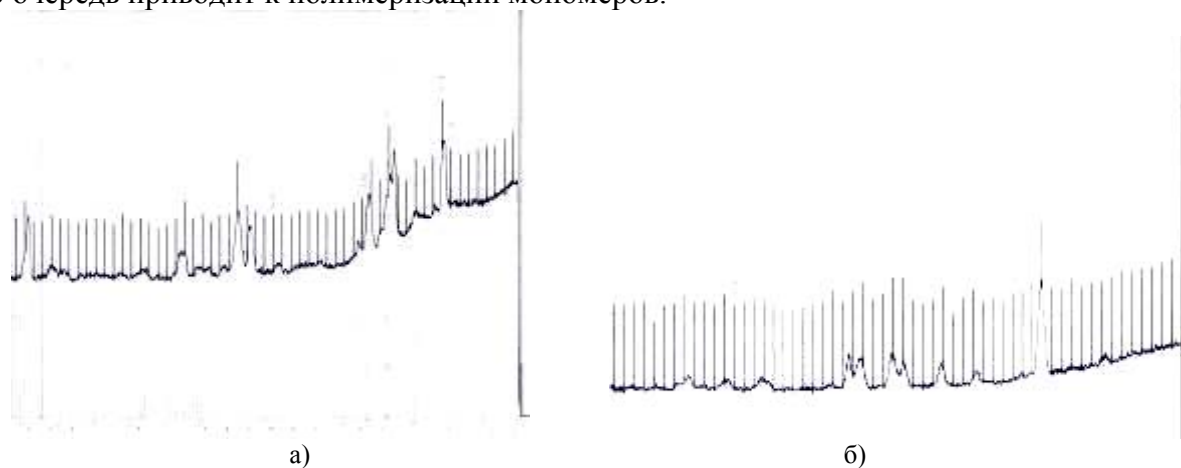


Рис. 4. Рентгенограмма образца: а) необлученного; б) облученного дозой $1,8 \cdot 10^5$ Гр

Из проведенных исследований видно, что наибольшая плотность наблюдается у образцов с использованием наполнителей с размером частиц от 1 до 5 мм, без использования песка и прочих мелкодисперсных веществ. В то же время уменьшение плотности образцов при использовании в качестве наполнителя смеси гранитной или мраморной крошки с песком объясняется образованием большого количества дефектов.

С точки зрения использования композитов на основе полиэфирных смол в качестве отделочных материалов более выгодно использовать мелкодисперсные наполнители, так как в этом случае изделия получаются менее тяжелыми, а следовательно и более экономичными.

Литература

1. Кудайкулова, С.К., Исакаев, Р.М., Кравцова, В.Д., Умерзакова, М.Б., Abadie, M., Жубанов, Б.А. и др. Полимеры специального назначения. – Алматы: 2006. – 310 с.
2. Гольдман, А. Я. Прогнозирование деформационно-прочностных свойств полимерных и композиционных материалов: монография - Л.: Химия. Ленингр.отд-ние, 1988. - 272 с.
3. Бабаевский, П. Г., Кулик, С.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций - М.: Химия, 1991. - 333 с.
4. Суханов, А. В., Асеев, А.В. Сисаури, В.И. Полимерные композиты - перспективные строительные материалы XXI века: материал технической информации /Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. - 2003. - №12. - С. 20-22.
5. Нарзуллаев, Б.Н., Каримов, С.Н., Сармина, В.И. Диэлектрические свойства и структура облученных полимеров // Космическое материаловедение и технология. - М.: Наука, 1977. - С.133 -143.
6. Пьянков, Г.Н., Мелешевич, А.П., Ярмилко, Е.Г., Кабакчи, А.М., Омельченко, С.И. Радиационная модификация полимерных материалов. - Киев: Техника, 1969. - 230 с.
7. Купчишин А.И., Бекбулатов Э.А., Арюткин К.Н. Формирование структур в литевом мраморе с использованием полимерных связующих и электронных пучков. // Тезисы докладов XXXVIII Международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. - Москва, МГУ. - 2008.- С. 187.
8. Лисицын В.М., Полисадова Е.Ф., Купчишин А.И., Денисов И.П. Импульсный спектрональный люминесцентный анализатор. // Труды 6-ой Международной научной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах». - Томск, изд. ТПУ. - 2008.- С. 979-984.
9. Бекбулатов Э.А., Купчишин А.И., Арюткин К.Н. Разработка технологии изготовления литевого мрамора на основе полимерных связующих. // Материалы 10-ой Международной конференции «Физика твердого тела». - Караганда, 2008.- С. 148 – 149.

ПОЛИЭФИР ҚАРАМАЙЛАРЫНЫҢ НЕГІЗІНДЕГІ КОМПОЗИТТІ МАТЕРИАЛДАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫН ЗЕРТТЕУ

К.Н. Арюткин, Э.А. Бекбулатов, А.И. Купчишин, А.Д. Мұрадов

Полиэфир қарамайларының және табиғи толтырғыштардың негізіндегі композитті материалдардың беткі қабаты, құрылымы және қасиеттері зерттелген. Нұсқа алудың әдістемесі суреттелген.

STRUCTURE INVESTIGATION COMPOSITE MATERIALS ON BASIS OF POLYESTER RESIN

K.N. Aryutkin, E.A. Bekbulatov, A.I. Kupchishin, A.D. Muradov

Investigation of surface, structure and behaviour composite materials on basis of polyester resin and natural filler was realized. Methods to obtain of samples are described.