

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА

Чердынцев В. В., Чуков Д. И., Максимкин А. В.

Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва, Ленинский пр-т, 4

Методом механоактивации получены порошковые композиционные материалы на основе полисульфона с последующим нанесением на подложку в качестве защитного покрытия. В качестве подложки использовались сталь, чугун, титан, магниевый сплав и латунь. Для достижения максимальных физико-механических свойств материал основного защитного слоя формировался по схеме многокомпонентного и многоуровневого композита, оптимальным образом использующего полезные свойства матричного и упрочняющего материалов. В качестве упрочняющей фазы твердофазным методом вводились в полимер разномасштабные металлические, керамические и алюмосиликатные порошки. Все типы покрытий показали хорошие физико-механические свойства. Твердость с твердофазными наполнителями выше твердости базового полисульфона в среднем на 5–10 %. В многокомпонентных системах твердость покрытия близка к базовому полимеру из-за применения политетрафторэтилена. Высокая ударная прочность показывает стойкость покрытий к ударным нагрузкам.

Ключевые слова: полисульфон, покрытия, твердость, ударная прочность.

STUDY OF PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF PROTECTIVE POLYSULFONE-BASED COATINGS

Cherdynceev V. V., Chukov D. I., Maksimkin A. V.

National University of Science and Technology "MISIS", 119049, Moscow, Leninsky prospect, 4

Powder of composite materials based on polysulfone was obtained by the method of mechanical activation followed by application on substrate as a protective coating. The substrate was made of steel 45, cast iron, titanium, magnesium alloy and brass. To maximize the physico-mechanical properties the material of the main protective layer was formed as a multi-level and multi-component composite, optimally utilizing the useful properties of the matrix and reinforcement materials. Polymer matrix was filled by solid-state method with the hardening phase introduced by various scale polymer, metal, ceramic and silica-alumina powders. All types of coatings show good physico-mechanical properties. The hardness of the composite with solid fillers is harder than polysulfone matrix in 5-10 %. In multicomponent systems, coating hardness is close to the base polymer because of the use of PTFE. High impact strength shows resistance to shock loads.

Keywords: polysulfone, coatings, hardness, impact strength.

1. Введение

Для улучшения функциональных характеристик полимерных покрытий, например, для повышения ударной прочности, твердости, применяют армирование их твердыми неорганическими наполнителями. Показано [1–3], что применение ультрадисперсных порошков в качестве наполнителей для полимерных матриц позволяет существенно повышать физико-механические характеристики полимерных композитов.

В настоящее время при получении композиционных материалов на полимерной основе достаточно широко применяется предварительная механоактивационная обработка исходных материалов – полимера и наполнителя. Установлено, что механоактивация способствует равномерному распределению наполнителя в полимерной матрице и увеличению его адгезии к матрице [4–6]. Известно также, что механоактивационная обработка способствует уменьшению размера частиц полимеров и в ряде случаев может

сопровождаться разрывом полимерных цепочек [7–9]. Механоактивация наполнителя положительно влияет на свойства полимерных композиционных материалов [10].

Настоящая работа посвящена изучению влияния дисперсных частиц Na-монтмориллонита, карбида титана, оксида алюминия и политетрафторэтилена на физико-механические свойства полимерных покрытий на основе полисульфона.

2. Материалы и методика эксперимента

Основой всех типов покрытий в данной работе является полисульфон – высокоэффективный инженерный термопласт, который является одним из немногих производимых в России инженерных супертермопластов. Для реализации поставленной задачи – дисперсного упрочнения полимерной матрицы – были созданы функциональные многокомпонентные сложноподобные порошковые покрытия на основе полисульфона. В качестве наполнителей полимерной матрицы были использованы твердые частицы ультрадисперсного Na-монтмориллонита, карбида титана, микропорошка оксида алюминия (30-60 мкм) и политетрафторэтилен.

Наполнитель вводился твердофазным методом с помощью совместной механоактивационной обработки с порошком полисульфона в различных соотношениях. Механообработка проводилась с помощью планетарной мельницы Fritsch Pulverisette 5 в агатовых барабанах емкостью 500 мл. Чтобы минимизировать загрязнение обрабатываемых образцов материалом мелющих тел, были использованы корундовые шары размером 10 мм. Заполнение барабанов мелющими телами составляло 45 об. %; масса загрузки на один барабан 30 г. На основании данных об изменении морфологии частиц полисульфона во время механоактивации была подобрана оптимальная продолжительность механообработки для получения композитов, которая составила 90 мин.

Для определения защитных возможностей разрабатываемых композиционных покрытий были проведены физико-механические испытания. Целью данных испытаний было изучение ударной прочности и твердости исследуемых покрытий.

Ударная прочность покрытий определялась по ГОСТ 4765-73 на установке Константа У-2М. Метод испытания заключается в визуальной оценке состояния поверхности покрытия после падения на нее бойка определенной массы с установленной высоты. Образец-подложка помещался на наковальню под боек покрытием вверх. Масса бойка составила $1000,0 \pm 1,0$ г, диаметр шарика бойка – 8 мм. После удара покрытие изучалась визуально с целью выявления механического повреждения (трещины, отслаивания). Прочность покрытия при ударе выражали числовым значением максимальной высоты в сантиметрах, при падении с которой груз не наносит механических повреждений покрытию испытуемого образца. За

результат испытания принимали значение максимальной высоты, при которой получают три положительных определения испытания.

Твердость композиционных покрытий определялась на микротвердомере CSM Micro Indentation Tester при нагрузке 0,1-30 Н (максимальная глубина 200 мкм, разрешение по глубине 0,3 нм). В качестве индентора использовались шарик диаметром 6,35 мм (ШХ 15) и стандартные пирамидки Виккерса. Прибор производит дифференциальное измерение между поверхностью образца и глубиной отпечатка с нарастающим усилием нагружения индентора, как показано на рисунке 1. Обработка данных проходит в автоматическом режиме с помощью пакета программ CSM.

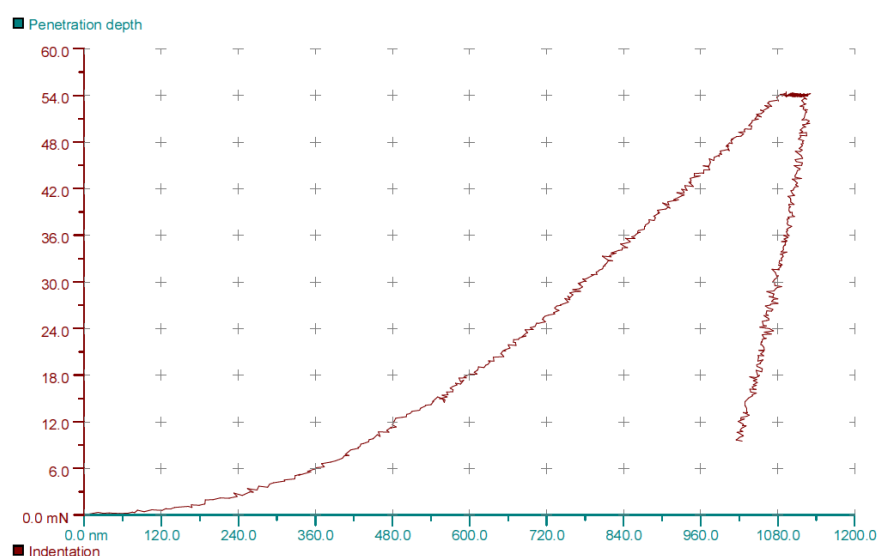


Рисунок 1. Измерение твердости покрытия системы ПС/ПТФЭ-4МБ/ММТ (10/5 масс. %)

Значения твердости представлялись по шкале Роквелла М после пересчета специальным программным обеспечением. Выбор шкалы твердости был обусловлен ее широким распространением в среде полимерных материалов.

3. Результаты и их обсуждение

Согласно результатам исследования изменения микротвердости покрытия от массовой доли и вида дисперсного наполнителя в исследуемом интервале наполнения, влияние различных типов наполнителя на микротвердость композита схоже. При этом наблюдается повышение микротвердости по сравнению с чистым полисульфоном уже при добавления 1 % масс. керамических частиц. Повышение микротвердости с дальнейшим увеличением массовой доли наполнителя становится незначительным.

Наибольшее значение микротвердости покрытия достигнуто в случае использования оксида алюминия размеров 30-60 мкм и карбида титана в качестве наполнителя. Данное значение составило $96 \pm 1,4$ и $95 \pm 1,4$, соответственно, по шкале Роквелла. Такой результат

связан с высокой твердостью самих наполнителей. В результате чего твердость с твердофазными наполнителями оказалась выше твердости базового полисульфона в среднем на 5–10 %.

В случае же применения политетрафторэтилена микротвердость покрытий оказалась близка к микротвердости матрицы и составила $85 \pm 1,4$ по шкале Роквелла.

Испытания на ударную прочность начали проводить с высоты 50 см. Для всех составов покрытий удалось довести данное значение до максимального, равного $100,0 \pm 0,1$ см, без его разрушения, как при прямом, так и при обратном ударе. Таким образом, определить точные показатели по ударной прочности не удалось, однако, значение в 100 см удалось достичь всем системам покрытий. Вид места приложения прямого удара покрытия на базе ПС, произведенного на установке Константа У-2М, показан на рисунке 2.



Рисунок 2. Вид места приложения прямого удара покрытия на базе ПС, произведенного на установке Константа У-2М

Разрушение покрытия на основе полисульфона осуществлялось по механизму распространения микротрещин. Твердые керамические частицы оксида алюминия и карбида титана тормозят прорастание трещин. Как следствие этого, наблюдалось существенное увеличение ударной вязкости композита при увеличении массовой доли в нем наполнителя. Положительное влияние на ударную вязкость композита отмечается также и в случае наполнения матрицы Na-монтмориллонитом и политетрафторэтиленом. Однако в этом случае ударная прочность покрытия составила не более $10000 \text{ Н} \cdot \text{мм}$.

4. Заключение

Все типы покрытий показали высокие физико-механические результаты. Твердость с твердофазными наполнителями выше твердости базового полисульфона в среднем на 5–10 %. В многокомпонентных системах твердость покрытия близка к базовому полимеру из-за

применения политетрафторэтилена. Высокая ударная прочность показывает стойкость покрытий к ударным нагрузкам.

Список литературы

1. Mallikarjuna N. N., Venkataraman A., Aminabhavi T. M. A study on γ -Fe₂O₃ loaded poly(methyl methacrylate) nanocomposites // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 94. N 6. P. 2551–2554.
2. Xiong Mingna, Gu Guangxin, You Bo, Wu Limin. Preparation and characterization of poly(styrene butylacrylate) latex/nano-ZnO nanocomposites // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 90. N 7. P. 1923–1931.
3. Микитаев А. К., Каладжян А. А., Леднев О. Б., Микитаев М. А. Нанокompозитные полимерные материалы на основе органоглин // Пласт. массы. 2004. № 12. С. 36–43.
4. Чердынцев В. В., Калашкин С. Д., Дорофеев А. А., Данилов В. Д. Композиционные материалы на основе порошкообразного полипропилена // Нанотехника. 2009. № 4. С. 17-20.
5. Zhu Y. G, Li Z.Q, Zhang D. et al. PET/SiO₂ nanocomposites prepared by cryomilling // J. Polym. Sci. 2006. V. B44. N 8. P. 1161-1167.
6. Wang G., Chen Y., Wang Q. Structure and properties of poly(ethylene terephthalate)/Na⁺-montmorillonite nanocomposites prepared by solid state shear milling (S3M) method // J. Polym. Sci. 2008. V. B46. N 8. P. 807-817.
7. Huang H. Structure Development and Property Changes in High Density Polyethylene/Calcium Carbonate Blends During Pan-Milling // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. V 6. P. 1459-1464.
8. Huang H. Structure development and property changes in high density polyethylene during pan-milling // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 78. N 11. P. 2016–2024.
9. Stranz M., Koster U. Accelerated crystal growth in cryogenic mechanically milled polymers and polymer blends // J. Alloys and Compounds. 2007. V. 434–435. P. 447-450
10. Senatov F. S., Kaloshkin S. D., Tcherdyntsev V. V., and Kuznetsov D. V. Physicomechanical Properties of a Composite Material Based on Ultrahigh_Molecular_Weight Polyethylene Filled with Ceramic Particles // Russian Metallurgy (Metally). Vol. 2012. No. 4. P. 344–349.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы», Государственный контракт от 08 июля 2011 г. № 16.516.11.6086.

Рецензенты:

Томилин И. А., д.х.н., профессор, кафедра физической химии НИТУ «МИСиС», г. Москва.

Калашкин С. Д., д.ф.-м.н., профессор, директор Института новых материалов и нанотехнологий НИТУ «МИСиС», г. Москва.