

УДК 620.1:678.8

Е.А. Вешкин¹, В.И. Постнов¹, В.В. Семенычев¹,
Е.В. Крашенинникова¹, В.В. Ершов²

ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЗАГОТОВОК ИЗ ПОЛИМЕРБЕТОНА С ПОЛИЭФИРНОЙ МАТРИЦЕЙ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ОБЛУЧАТЕЛЕМ

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-12-7-7

Образцы из отвержденной полиэфирной смолы и полимербетона, изготовленного на ее основе, обрабатывали с помощью ультрафиолетового облучателя в течение от 2 мин до 2 ч. На исходных образцах и образцах, прошедших ультрафиолетовое облучение, оценивали значения микротвердости и ширину бороздок, полученных с помощью лабораторного склерометра при нагрузке на алмазный индентор, составляющей 10 Н. Показано, что с увеличением длительности облучения ультрафиолетом растут и значения микротвердости, а ширина склерометрических бороздок уменьшается. Повышение степени полимеризации образцов приводит к выравниванию берегов склерометрических бороздок.

Ключевые слова: полимербетон, склерометрия, микроскопические исследования, микротвердость, полиэфирная смола, ультрафиолетовое облучение.

Samples from cured polyester resin and polymer concrete, made on its basis, were treated with an ultraviolet irradiator for two minutes to two hours. On the initial samples and samples subjected to ultraviolet irradiation, the microhardness values and the width of the grooves obtained with the help of a laboratory sclerometer with a load on a diamond indenter of 10 N were evaluated. It was shown that with increasing duration of ultraviolet irradiation, the microhardness values increase, and the width sclerometric grooves decreases. The increase in the degree of polymerization of the samples leads to the alignment of the shoreline grooves.

Keywords: polymer concrete, sclerometry, microscopic studies, microhardness, polyester resin, ultraviolet irradiation.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

²Общество с ограниченной ответственностью «Сампол» [Limited liability company «Sampol»]; e-mail: sampol@mail.ru

Введение

Полимербетон, который иногда называют пластобетоном, представляет собой бесцементный бетон на основе какого-либо полимерного связующего, в качестве которого обычно используют какие-либо термореактивные смолы – например, фурановые, ненасыщенные полиэфирные, карбамидные, эпоксидные с соответствующими отвердителями, реже термопластичные [1]. В виде заполнителей в полимербетоне могут использоваться щебень и песок различной дисперсности, а также некоторые мелкодисперсные наполнители, такие как баритовая, андезитовая или кварцевая мука [2]. Примерный состав пенобетона, % (по массе): щебень гранитный – до 60, термореактивные смолы – до 40, возможны различные добавки в виде кварцевой муки и наноразмерных частиц [3]. Приготовленную после перемешивания в бетоносмесителе массу подают

непосредственно в опалубку или форму, на внутреннюю поверхность которой предварительно наносят разделительный слой [4].

Специалистам в области разработки полимерных композиционных материалов (ПКМ), где используются самые разнообразные связующие [5–7], с учетом возрастающего интереса к полимерным композициям и объемам их применения в промышленности [8], необходимо искать пути снижения себестоимости продукции путем внедрения новых материалов и применения энергосберегающих технологий [9–10]. Высокие эксплуатационные свойства полимерных композитов определяются совокупностью выбора связующего и наполнителя в сочетании с разработанной технологией изготовления деталей или полуфабрикатов [11, 12]. Номенклатура применяемых в промышленности наполнителей и связующих, как правило, невелика, а количество вариантов технологических процессов изготовления деталей из разного рода композиционных материалов и секретов производств для реализации этих технологий весьма внушительно [13].

Отверждение любого связующего – это действие, в результате которого происходит необратимое превращение жидких реакционноспособных олигомеров или мономеров в твердые неплавкие и нерастворимые сетчатые полимеры [14]. Процесс отверждения может протекать с участием специальных отвердителей или в результате взаимодействия реакционноспособных групп олигомеров между собой, а также под действием тепла, ультрафиолетового света или излучения высокой энергии [15]. Ультрафиолетовое отверждение – это фотохимическая полимеризация при помощи ультрафиолетового излучения. В отверждаемые ультрафиолетовым облучением связующие вводят специальные добавки, которые распадаются на свободные радикалы при попадании ультрафиолетового излучения. В процессе перемещения радикалы сталкиваются с олигомерами и мономерами, соединяясь с ними, в результате чего образуется матрица, состоящая из полимерных цепей.

Разработка наукоемких технологических проектов получения материалов или покрытий со специальными свойствами, которые могли бы эксплуатироваться в жестких условиях воздействия нагрузок, рабочих температур и климатических факторов, всегда связана с исследованиями свойств создаваемого объекта [16]. От того насколько информативными будут результаты отдельных исследований зависит и общая оценка материала по результатам комплексных исследований. Однако следует отметить, что тестирование материала должно быть по возможности простым, не требующим больших финансовых, материальных или временных затрат, в то же время выбранный метод тестирования должен обеспечить его корректность.

Методы склерометрии при проведении исследований свойств различных материалов в последние годы нашли достаточно широкое применение. Чаще всего скретч-тестеры используют для изучения адгезионных характеристик разного рода покрытий на металлических подложках. Так, с целью повышения информативности измеряемых характеристик гальванических хромовых и никелевых покрытий использован лабораторный склерометр [17]. Для тестирования никелевого покрытия, осажденного методом электронатириания, также применен метод царапания покрытия алмазным индентором [18]. Метод склерометрии использован и для исследования прочности сцепления никель-кобальтового покрытия, осажденного на ПКМ, такие как угле- и стеклопластики [19].

Применение методов склерометрии возможно и для оценки триботехнических характеристик материалов – например, в работах [20, 21] изучено карбидохромовое покрытие, получаемое из паровой фазы путем разложения металлоорганических хромсодержащих соединений. В работе [22] описан простейший лабораторный склерометр, позволяющий с постоянной скоростью (1 мм/с) наносить царапины на металлические и неметаллические материалы при нагрузках на алмазный индентор – от 10 до 100 Н.

Показано, что изготовленный прибор вполне применим для исследований поверхностей материалов. Анализ опубликованных работ позволил выявить и единственную публикацию в области пластиков, посвященную оценке связующего ВСТ-1210 с различными режимами отверждения методами склерометрии [23]. Цель данной работы заключается в оценке чувствительности методов склерометрии и измерения микротвердости применительно к степени отверждения полиэфирного связующего, представляющего собой матрицу в полимербетоне.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13.1. «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [24].

Материалы и методы

В качестве объекта исследований использованы образцы из полимербетона в виде прямоугольных параллелепипедов с габаритами 70×20×8 мм. Образцы из полимербетона представляли собой композицию, состоящую из гранитной крошки (55–60%) и полиэфирной смолы. Значения микротвердости образцов измеряли на лицевой стороне образца с помощью микротвердомера ПМТ-3М при нагрузке на алмазный индентор, равной 1 Н. Величину микротвердости образцов рассчитывали на основании измеренных длин диагоналей отпечатков пирамиды по методике, описанной в работе [23].

Царапины на образцы из полимербетона наносили с помощью лабораторного склерометра при нагрузке на индентор, равной 10 Н. Индентор склерометра представлял собой алмазный конус с углом при вершине, равным 120 град, радиус скругления вершины составлял 200 мкм, а скорость перемещения образца относительно индентора составляла 1 мм/с. Бороздку, образовавшуюся в результате воздействия на образец индентора, исследовали с помощью микроскопа «Олимпус», оценивая при этом ее внешний вид и ширину, наличие сколов и растрескивания, а также стабильность ширины русла бороздки.

Облучали образцы полимербетона с помощью ультрафиолетового облучателя марки UVI Led-1,5: пиковая плотность мощности ультрафиолетового облучения на облучаемой поверхности составляла не менее 36 Вт/м², длительность облучения составляла 2; 5, 15, 30 и 120 мин. Бороздки наносили на исходные образцы, а также на образцы по окончании каждого этапа ультрафиолетового облучения, после чего их фотографировали, а на фотоснимках проставляли измеренные значения их ширины.

Оценку глубины воздействия ультрафиолетового облучения проверяли путем измерения величины микротвердости по толщине образца, т. е. по его поперечному сечению при длительности ультрафиолетового облучения, соответствующей 30 мин.

Результаты

В табл. 1 сведены результаты измерений величин микротвердости и значений ширины склерометрических бороздок, полученных на образцах из полимербетона в исходном состоянии и после ультрафиолетового облучения различной длительности.

Анализ приведенных в табл. 1 результатов испытаний позволил установить, что диагональ отпечатка от пирамиды микротвердомера уменьшается с увеличением длительности облучения ультрафиолетом. Если сравнивать размеры диагоналей отпечатков, полученных на исходных образцах и образцах, прошедших максимальное время облучения, соответствующее 120 мин, то их разность составит 2,9 мкм. Эта, казалось бы, малая величина оказывает существенное влияние на вычисленное значение микротвердости. Так, величина микротвердости исходного образца полимербетона составляет 961 МПа и с увеличением длительности воздействия ультрафиолетового облучения может достигать значений 1103 МПа. Из результатов, приведенных в табл. 1, следует,

что чем дольше продолжается воздействие ультрафиолетового облучения, тем выше будут значения микротвердости на поверхности полимербетона.

Таблица 1

Результаты исследований образцов из полимербетона

Длительность ультрафиолетового облучения, мин	Среднее значение диагонали отпечатка, мкм	Микротвердость, МПа	Ширина бороздки, мкм
0	43,5	961	240
2	43,1	979	225
5	42,9	988	222
15	42,7	998	219
30	42,4	1012	217
120	40,6	1103	212

Продолжая анализировать приведенные в табл. 1 результаты, следует отметить и то, что ширина склерометрических бороздок также зависит от длительности ультрафиолетового облучения, а следовательно, и от степени отверждения полимербетона. С увеличением длительности воздействия ультрафиолета ширина бороздок уменьшается. Так, на образцах полимербетона, не подвергнутых ультрафиолетовому облучению, ширина бороздок составляет 240 мкм, а после облучения в течение 120 мин ширина бороздки на таком образце получается равной 212 мкм. Следовательно, и величина микротвердости, измеренная на лицевой стороне образца полимербетона, и ширина склерометрической бороздки, нанесенной на ту же сторону, являются весьма чувствительными параметрами, характеризующими степень отверждения полимербетона. На рис. 1 приведены фотографии бороздок на образцах без ультрафиолетового облучения и после облучения в течение 2 ч, которые свидетельствуют о том, что берега склерометрических бороздок имеют неровное строение, по всей длине бороздки ее берега имеют разного рода вырывы, граничащие с лицевой поверхностью образца. Это является следствием попадания различных по размеру частиц наполнителя (песчинки, гранитные осколки) в береговую зону бороздки, формируемой алмазным индентором склерометра. Следует отметить и тот факт, что берега бороздки, наведенной на образце с большей степенью отверждения (микротвердостью), характеризуются и большей прямолинейностью. Действительно, связующее с меньшей степенью отверждения обладает большей вязкостью, и при вырывании индентором частички наполнителя вместе с ней удаляется и какая-то часть связующего, которое не скалывается, как в случае с высокой степенью отверждения, а вырывается. В этом и усматривается авторами механизм образования бороздок с непрямолинейными берегами применительно к образцам с недостаточно высокими значениями микротвердости.

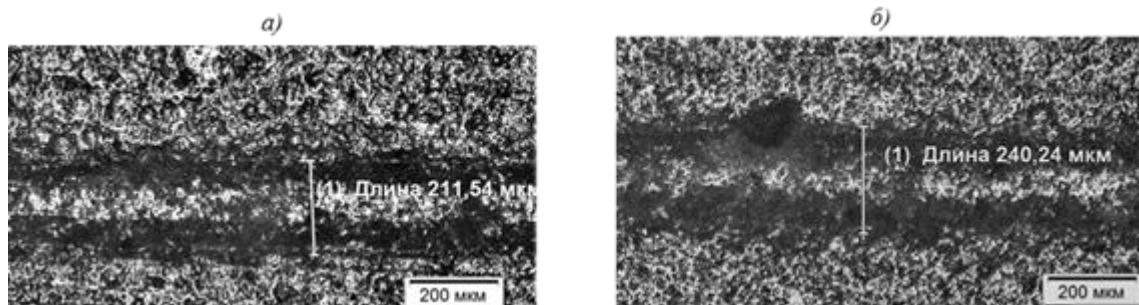


Рис. 1. Внешний вид бороздок на облученной ультрафиолетом в течение 30 мин (а) и исходной поверхности (б)

Таким образом, при анализе результатов (табл. 1, рис. 1) показано, что ультрафиолетовое облучение лицевой поверхности образцов из полимербетона приводит к повышению микротвердости, причем большему времени облучения соответствуют и большие значения микротвердости. Однако необходимо определить величину глубины проникновения ультрафиолета в полимербетон, поэтому провели следующий эксперимент: после ультрафиолетового облучения лицевой поверхности образца в течение 30 мин из него изготавливали поперечный шлиф (рис. 2), на поверхности которого измеряли величину микротвердости. В табл. 2 приведены измеренные значения диагоналей отпечатков и рассчитанная величина микротвердости.

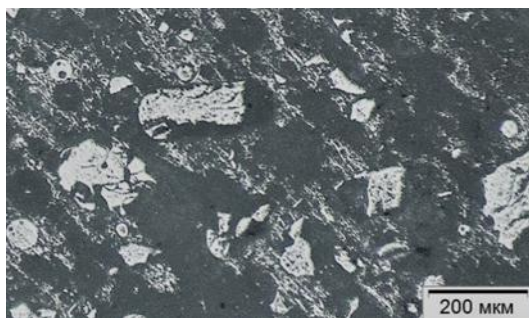


Рис. 2. Поперечный шлиф образца из полимербетона

Таблица 2

Величина микротвердости по толщине образца

Расстояние от лицевой поверхности, мм	Текущие значения диагонали отпечатка, мкм	Среднее значение диагонали отпечатка, мкм	Микротвердость, МПа	Разность между значениями отпечатков, мкм
0,1	43,35; 42,19; 42,26; 43,40; 40,42; 43,78; 41,88; 42,98; 42,38; 42,27	42,5	1007	3,36
2,0	47,38; 44,08; 45,85; 49,30; 46,20; 48,31; 47,67; 43,74; 45,26; 47,38	46,5	841	5,52
4,0	54,96; 56,50; 55,38; 55,22; 45,08; 58,90; 57,73; 52,03; 54,15; 53,00	54,3	617	6,87

За базовую поверхность, от которой начинали отсчет, принимали лицевую поверхность образца; точки, в которых измеряли микротвердость, располагались от поверхности на расстоянии 0,1; 2,0 и 4,0 мм. В табл. 2 показаны все текущие значения диагоналей отпечатков, а также разность между максимальными и минимальными значениями диагоналей отпечатков, которые характеризуют разброс измеряемых величин. Видно, что наименьший разброс у значений диагоналей отпечатков, измеренных в зонах с наибольшими значениями микротвердости: такая зона залегает на глубине 0,1 мм от лицевой плоскости, где величина микротвердости составила 1007 МПа. Для сравнения следует отметить, что микротвердость непосредственно на лицевой стороне образца при такой же длительности (30 мин) облучения ультрафиолетом составляет 1012 МПа.

На глубине 2,0 мм от лицевой поверхности образца величина микротвердости полимербетона соответствует 841 МПа, т. е. микротвердость этой зоны ниже микротвердости необлученной лицевой поверхности, которая равна 961 МПа. В середине образца

по его толщине (глубина 4,0 мм) значение микротвердости составляет всего 617 МПа. Следует еще раз акцентировать внимание на полученных величинах разброса между максимальными и минимальными значениями диагоналей отпечатков при измерении микротвердости. Из данных табл. 3 видно, что для высоких значений микротвердости (1007 МПа) характерны небольшие разбросы в результатах измерений. В исследуемом случае эта разность составила 3,36 мкм, с уменьшением микротвердости разность между размерами диагоналей отпечатков увеличивается. Для микротвердости 841 МПа она составила 5,52 мкм, а для микротвердости 617 МПа равнялась 6,87 мм. Следовательно, повышение разброса значений диагоналей отпечатков свидетельствует о снижении микротвердости исследуемой зоны материала.

Проведенные исследования в части определения величины микротвердости по толщине образца полимербетона позволили установить, что для данного типа материала ультрафиолетовое облучение лицевой поверхности образца не приводит к повышению микротвердости во всем объеме материала, а носит лишь поверхностный характер. На рис. 2 показана структура, полученная на поперечном шлифе образца полимербетона.

Видно, что частицы наполнителя, представляющие собой гранитный щебень, достаточно плотно заполняют собой объем полимербетона, являясь хорошим экраном для ультрафиолетовых лучей. Именно поэтому ультрафиолетовое облучение влияет на повышение микротвердости полимербетона только в поверхностных слоях образцов. Проведенные исследования образцов полимербетона с различной длительностью ультрафиолетового облучения показали высокую чувствительность параметра микротвердости и методов склерометрии к изменению степени отверждения полиэфирного связующего.

Обсуждение и заключения

Измерения микротвердости и ширины склерометрических бороздок на образцах полимербетона являются эффективными методами оценки степени отверждения полиэфирного связующего.

Полиэфирное связующее, содержащее фотоиницирующие добавки, входящее в состав полимербетона в качестве матрицы, при облучении его ультрафиолетом отверждается, причем чем больше длительность воздействия облучения, тем большую твердость приобретает связующее.

Частицы наполнителя, представляющие собой гранитный щебень, достигающие размеров до 1 мм и достаточно плотно заполняющие собой объем полимербетона, являются хорошим экраном, препятствующим распространению ультрафиолетовых лучей вглубь, поэтому ультрафиолетовое облучение повышает микротвердость полимербетона только в его поверхностных слоях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соломатов В.И. Технология полимербетонов и армополимербетонных изделий. М.: Стройиздат, 1984. 142 с.
2. Патуроев В.В. Полимербетоны. М.: Стройиздат, 1987. 286 с.
3. Фиговский О.Л., Бейлин Д.А. Наноструктурированный силикатный полимербетон // Вестник МГСУ. 2014. №3. С. 197–204.
4. Сатдинов Р.А., Вешкин Е.А., Постнов В.И., Абрамов П.А. Роль антиадгезионных покрытий в технологическом процессе формования ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №4. Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.10.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-10-10.
5. Гращенко Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 231–242.

6. Застрогина О.Б., Швец Н.И., Постнов В.И., Серкова Е.А. Фенолформальдегидные связующие нового поколения для материалов интерьера // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 265–272.
7. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Ким М.А., Бабин А.Е. Расплавные связующие для перспективных методов изготовления ПКМ нового поколения // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 260–265.
8. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 7–17.
9. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия–Буран» / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука и жизнь, 2013. 128 с.
10. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №51. С. 3–9.
11. Постнов В.И., Вешкин Е.А., Абрамов П.А. Особенности подготовки полимерного связующего для снижения пористости стеклопластиков, получаемых методом вакуумного формования // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2011. Т. 13. №4 (2). С. 462–468.
12. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Абрамов П.А. Пути повышения качества деталей из ПКМ при вакуумном формовании // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2012. Т. 14. №4 (3). С. 834–839.
13. Вешкин Е.А. Особенности безавтоклавного формования низкопористых ПКМ // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №2. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.10.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-7-7.
14. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 128 с.
15. Постнова М.В., Постнов В.И. Опыт развития безавтоклавных методов формования ПКМ // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №4. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.10.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-4-6-6.
16. Ильин В.А., Постнов В.И., Семенычев В.В., Петухов В.И., Никитин К.Е. Эффективность современных наукоемких технологий // 75 лет. *Авиационные материалы*. М.: ВИАМ, 2007. С. 413–416.
17. Семенычев В.В., Панарин А.В. Применение склерометрии для повышения информативности измеряемых характеристик хромовых и никелевых покрытий // *Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №3. Ст. 05. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 04.10.2017).
18. Семенычев В.В. Никелирование стали методом электронатириания // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2017. №1. С. 23–27.
19. Семенычев В.В., Салахова Р.К. Оценка адгезии никель-кобальтового покрытия к стекло- и углепластику методом царапания // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №7. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.10.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-6-6.
20. Панарин А.В., Семенычев В.В. Оценка триботехнических характеристик карбидохромового покрытия // *Физика и химия обработки материалов*. 2016. №5. С. 65–70.
21. Панарин А.В., Семенычев В.В. Износ карбидохромового покрытия при различных уровнях удельной нагрузки // *Материаловедение*. 2017. №6. С. 39–42.
22. Семенычев В.В., Салахова Р.К. Прибор для оценки свойств покрытий // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2017. Т. 83. №2. С. 60–65.
23. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенычев В.В. Оценка связующего ВСТ-1210 с различными режимами отверждения методами склерометрии // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. №8. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.10.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-8-9-9.
24. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.