

АРТАМОНОВ Д. А., БАШКАЕВ Д. С.,

ГРИГОРЬЕВА А. А., КОЗЛЯТНИКОВ И. С.

АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ НАТУРНОГО КЛИМАТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Аннотация. Представлены результаты исследования изменения микротвердости полимерных материалов на основе эпоксидных связующих. Установлены показатели микротвердости контрольных составов и образцов после 365 суток климатического воздействия. Определены статистические характеристики кривых распределения микротвердости. Проведена оценка влияния климатических факторов на состояние поверхностных слоев композиционных полимерных материалов.

Ключевые слова: эпоксидные смолы, климатическое воздействие, микротвердость, кривые распределения.

ARTAMONOV D. A., BASHKAYEV D. S., GRIGOREVA A. A., KOZLYATNIKOV I. S. ANALYSIS OF EPOXY POLYMERS MICROHARDNESS UNDER CLIMATIC ACTION

Abstract. The results of studying of epoxy polymeric materials microhardness are presented. The microhardness indicators of the control compounds and samples after 365 days of climatic action were established. The statistical characteristics of the microhardness distribution curves are determined. The effect of climatic factors on the surface layers of the compositional polymer materials was assessed.

Keywords: epoxy resins, climatic action, microhardness, distribution curves.

В течение всего периода эксплуатации бетонные и железобетонные конструкции подвергаются воздействию агрессивных факторов. Для предотвращения проникновения жидких и газообразных сред в объем строительных конструкций используются защитно-декоративные покрытия, в том числе на основе полимерных материалов. Вариативность свойств полимерных материалов позволяет применять их для защиты от различных внешних факторов. Наиболее часто используемыми для покрытий полимерными материалами являются составы на основе эпоксидных смол, что, в первую очередь, связано с сочетанием высоких физико-механических и технологических свойств, а также их широкой доступностью [1; 2].

Способность материала сопротивляться проникновению агрессивных сред, в основном, определяется плотностью структуры, а также состоянием поверхностных слоев, целостность которых может быть нарушена вследствие длительного нахождения в условиях, далеких от оптимальных. Микротвердость характеризует состояние поверхности образцов и

позволяет определить износостойкость материала, наносимого на конструкцию в качестве защитно-декоративного покрытия.

Существуют различные методы определения микротвердости полимерных материалов. Наиболее распространены методы Бринелля, Роквелла и Виккерса, различающиеся по типу используемого индентора, испытательной нагрузке и способу определения показателя микротвердости – по восстановленному или невосстановленному отпечатку [3–5]. Недостатком этих методов является трудоемкость при сборе большого количества данных, необходимых для оценки свойств материалов при длительных по времени воздействиях.

Одним из методов определения микротвердости является склерометрический метод, основанный на нанесении царапин на поверхность исследуемого изделия. Образование царапин связано с пластическим деформированием материала и его смещением от оси канавки к краям, а методика испытаний материалов описана в ГОСТ 21318-75* «Измерение микротвердости царапанием алмазными наконечниками» [6].

Согласно ГОСТ 21318-75*, определение ширины канавки производится винтовым окулярным микрометром, однако выполнение измерений с его применением трудоемко, а результат может варьироваться в зависимости от наблюдателя. Повысить скорость процесса измерения возможно за счет использования программного комплекса «Идентификация и анализ пористости строительных материалов», основанного на применении метода прямого сканирования [7]. Обработка полученных при сканировании оцифрованных изображений царапин с помощью программного комплекса также помогает уменьшить влияние человеческого фактора, из-за которого неизбежно увеличивается вероятность возникновения ошибок.

Алгоритм обработки результатов состоит из следующих этапов [8]:

1. формирование блока данных (по каждой царапине отдельно) с определением для каждой ординаты Y минимального $X_{min}(Y)$ и максимального $X_{max}(Y)$ значения абсцисс;
2. подсчет среднего значения по каждой ординате $X_{cp}(Y)$;
3. аппроксимация срединных точек линейным уравнением $Y_{cp} = a_0 + b_0 \cdot X_{cp}$;
4. определение коэффициентов уравнений, перпендикулярных срединной линии, для каждой ординаты в отдельности;
5. определение левой и правой границ царапины с учетом перпендикулярности прямых $Y = a_1 + b_1 \cdot X$ к срединной линии;
6. вычисление ширины царапины b (в мм) с учетом величины разрешения при сканировании;
7. подсчет значений микротвердости по формуле

$$H_{VP} = \frac{3,138 \cdot P}{b^2}, \quad (1)$$

где P – прикладываемая нагрузка, Н; b – ширина царапины, мм;

8. проведение статистической обработки результатов исследования.

Исследование микротвердости проводилось на образцах полимерных материалов, использующих в качестве связующего эпоксидную смолу ЭД-20 и модифицированные эпоксидные смолы Этал-247 и Этал-370. Для отверждения смол использовались отвердители марок Этал-1440Н, Этал-1460, Этал-1472 и Этал-45М производства АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ» (табл. 1).

Таблица 1

Исследуемые составы эпоксидных полимерных материалов

Марка эпоксидной смолы	Марка отвердителя	Соотношение смола : отвердитель
ЭД-20	Этал-1440Н	100:56
	Этал-1460	100:39
	Этал-1472	100:25
	Этал-45М	100:50
Этал-247	Этал-1440Н	100:53,2
	Этал-1460	100:37
	Этал-1472	100:23,75
	Этал-45М	100:47,5
Этал-370	Этал-1440Н	100:56
	Этал-1460	100:39
	Этал-1472	100:25
	Этал-45М	100:50

Эпоксидные полимеры исследовались в течение одного года в условиях природных климатических испытаний. Микротвердость измерялась для контрольных составов и для составов после 365 суток климатического старения. На основе полученных данных были построены кривые распределения (рис. 1–4), статистические показатели которых представлены в таблице 2 для контрольных составов и в таблице 3 для составов после 365 суток климатического воздействия.

По результатам анализа кривых распределения микротвердости контрольных составов и их статистических характеристик (табл. 2, 3) выявлено, что наибольшие значения статистических показателей, к которым относятся среднее арифметическое, мода и медиана, отмечаются у составов ЭД-20 + Этал-45М, Этал-247 + Этал-1472, Этал-370 + Этал-1460, Этал-370 + Этал-1472 и Этал-370 + Этал-45М. Среднее арифметическое микротвердости данных составов находится в диапазоне от 454 до 803 Н/мм², мода – от 495 до 924 Н/мм², медиана – от 436 до 777 Н/мм². Снижение характеристик ниже данных уровней для остальных составов демонстрирует невысокое сопротивление их поверхностных слоев к действию механических нагрузок.

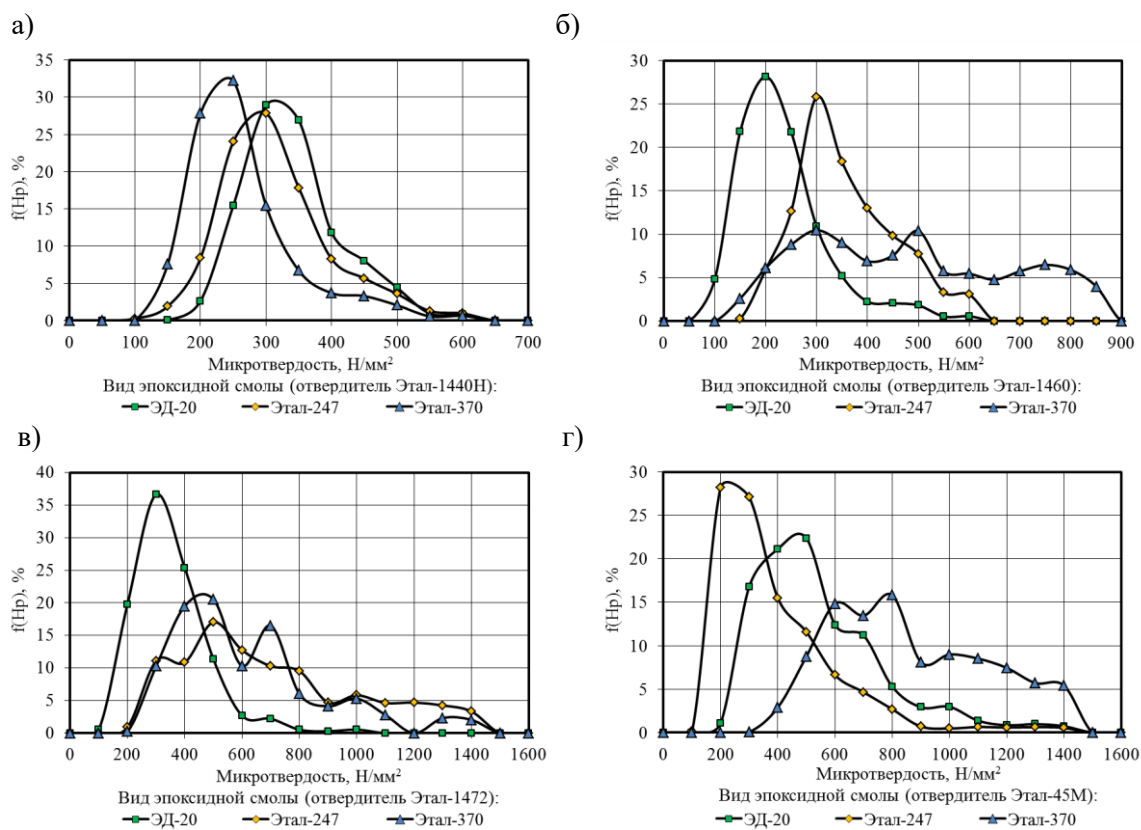


Рис. 1. Кривые распределения микротвердости полимерных композитов в зависимости от вида эпоксидной смолы (отвердитель: а – Этал-1440Н; б – Этал-1460; в – Этал-1472; г – Этал-45М).

К статистическим показателям относятся также средние квадратичные отклонения и коэффициенты вариации. Наибольшим коэффициентом вариации обладает состав Этал-247 + Этал-45М, что свидетельствует о наибольшем распределении свойств по поверхности композита. Для составов ЭД-20+Этал-1460, ЭД-20+Этал-1472, ЭД-20+Этал-45М, Этал-247+Этал-1472, Этал-370+Этал-1460 и Этал-370+Этал-1472 коэффициент вариации находится в пределах от 42 до 47%. Установлено, что коэффициент вариации для составов с невысокими показателями среднего арифметического, моды и медианы (ЭД-20+Этал-1440Н, Этал-247+Этал-1440Н, Этал-247+Этал-1460 и Этал-370+Этал-1440Н) является наименьшим и составляет $24 \div 35\%$. В этих же пределах находится коэффициент вариации для состава Этал-370+Этал-45М, микротвердость которого максимальна среди всех рассматриваемых композитов.

Согласно результатам исследований микротвердости полимерных составов, снижение прочности поверхностных слоев эпоксидных полимеров, оцениваемых по среднему арифметическому, через год климатических воздействий составляет $1,5 \div 3$ раза. Исключениями являются составы на основе смолы Этал-247, отверждаемой Этал-45М, и смолы Этал-370, отверждаемой Этал-1440Н. Микротвердость данных составов изменяется не более 10% по сравнению с контрольными, а для полимера Этал-370+Этал-1440Н отмечается повышение микротвердости на 7% через один календарный год натуральных испытаний.

**Статистические характеристики кривых распределения микротвердости
эпоксидных полимеров в контрольном состоянии**

Марка смолы	Статистические характеристики	Марка отвердителя			
		Этал-1440Н	Этал-1460	Этал-1472	Этал-45М
ЭД-20	Среднее арифметическое	313,7	208,5	300,2	492,0
	Минимум	127,5	59,1	78,3	183,0
	Максимум	565,3	571,0	996,1	1366,6
	Мода	307,0	231,1	249,0	565,3
	Медиана	307,0	186,4	274,0	458,8
	Среднее квадратичное отклонение	76,1	89,6	128,1	220,0
	Коэффициент вариации	24,3	43,0	42,7	44,7
Этал-247	Среднее арифметическое	287,6	334,0	641,3	339,0
	Минимум	78,8	148,0	170,7	93,7
	Максимум	565,3	571,0	1366,6	1379,3
	Мода	250,6	280,0	565,3	308,5
	Медиана	275,9	310,2	565,3	278,6
	Среднее квадратичное отклонение	85,9	99,0	303,6	214,1
	Коэффициент вариации	29,9	29,6	47,3	63,2
Этал-370	Среднее арифметическое	237,2	454,7	567,2	803,5
	Минимум	108,8	105,7	183,0	294,5
	Максимум	568,9	845,8	1346,1	1379,3
	Мода	201,5	495,9	647,8	924,2
	Медиана	219,6	436,0	489,4	776,9
	Среднее квадратичное отклонение	83,8	197,4	259,2	267,1
	Коэффициент вариации	35,3	43,4	45,7	33,2

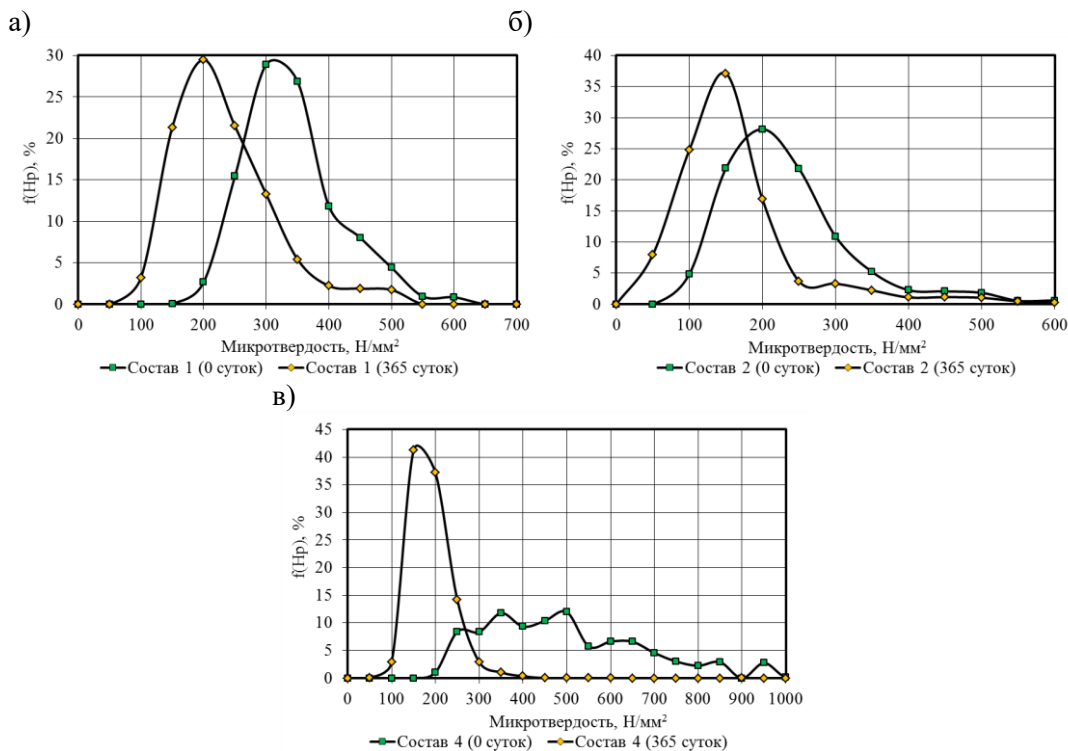


Рис. 2. Кривые распределения микротвердости полимерных композитов на основе эпоксидной смолы ЭД-20 в контрольном состоянии и через 365 суток натурального экспонирования в зависимости от вида отвердителя:
а – Этал-1440Н; б – Этал-1460; в – Этал-1472; г – Этал-45М.

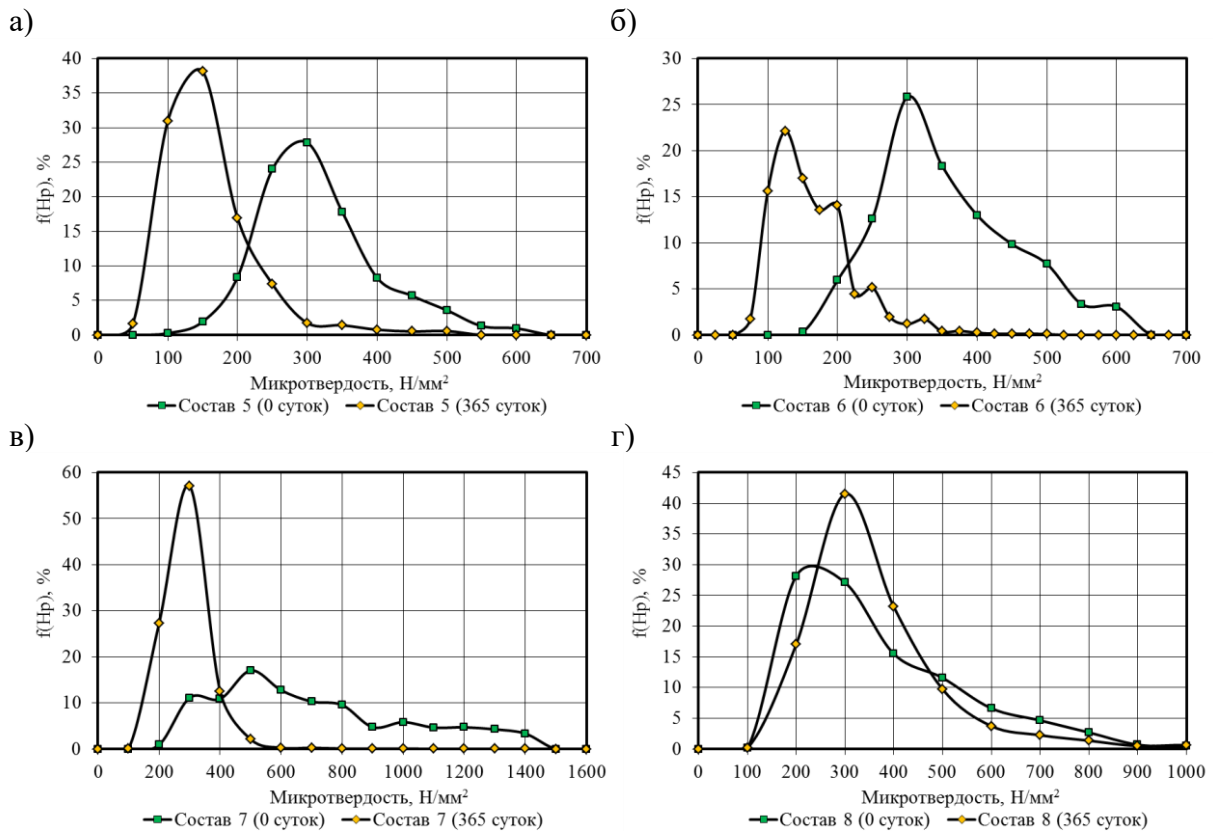


Рис. 3. Кривые распределения микротвердости полимерных композитов на основе эпоксидной смолы Этал-247 в контрольном состоянии и через 365 суток натурального экспонирования в зависимости от вида отвердителя: а – Этал-1440Н; б – Этал-1460; в – Этал-1472; г – Этал-45М.

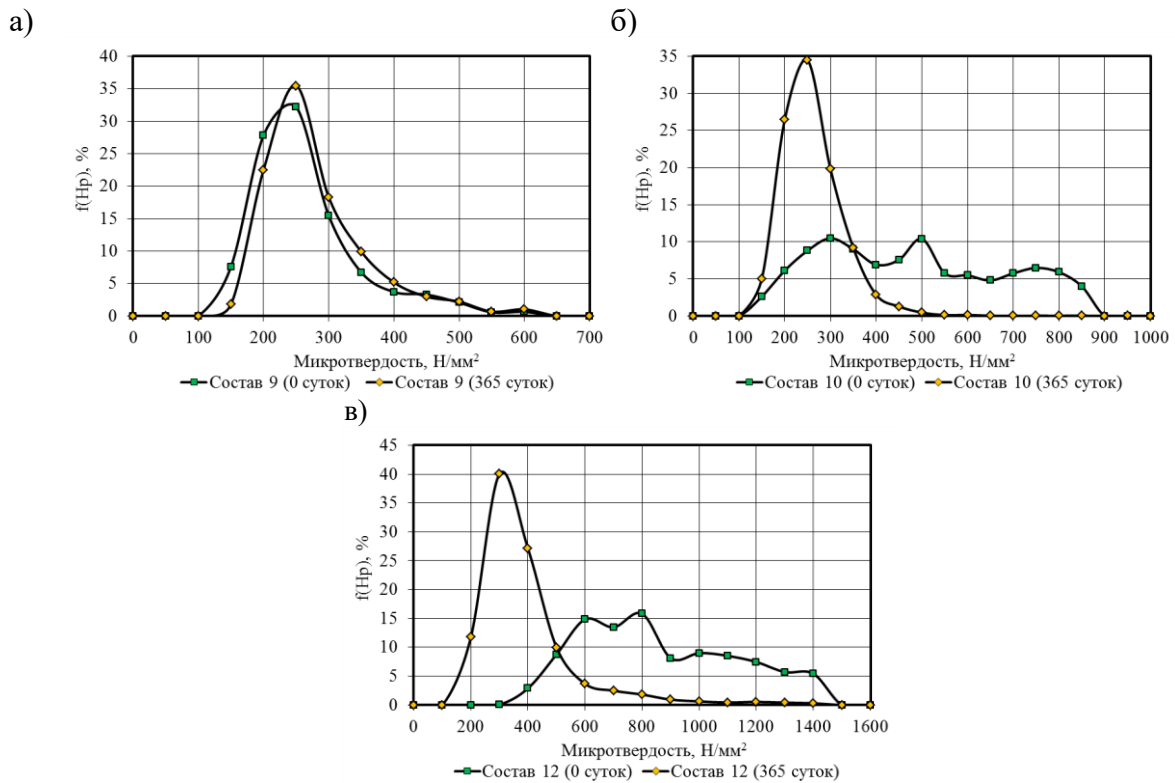


Рис. 4. Кривые распределения микротвердости полимерных композитов на основе эпоксидной смолы Этал-370 в контрольном состоянии и через 365 суток натурального экспонирования в зависимости от вида отвердителя: а – Этал-1440Н; б – Этал-1460; в – Этал-1472; г – Этал-45М.

**Статистические характеристики кривых распределения микротвердости
эпоксидных полимеров после 365 суток натуральных испытаний**

Марка смолы	Статистические характеристики	Марка отвердителя			
		Этал-1440Н	Этал-1460	Этал-1472	Этал-45М
ЭД-20	Среднее арифметическое	206,9	138,3	–	164,2
	Минимум	81,5	24,6	–	47,9
	Максимум	495,9	565,3	–	1077,5
	Мода	220,4	131,3	–	159,9
	Медиана	193,2	118,9	–	154,1
	Среднее квадратичное отклонение	79,1	87,3	–	47,3
	Коэффициент вариации	38,2	63,1	–	28,8
Этал-247	Среднее арифметическое	134,2	152,0	244,7	307,2
	Минимум	35,0	60,8	96,6	72,2
	Максимум	489,4	489,4	3674,2	996,1
	Мода	130,1	183,0	220,4	305,1
	Медиана	121,2	140,1	230,5	275,9
	Среднее квадратичное отклонение	66,3	60,6	138,1	133,7
	Коэффициент вариации	49,4	39,9	56,4	43,5
Этал-370	Среднее арифметическое	255,6	235,5	–	341,4
	Минимум	106,0	102,9	–	105,9
	Максимум	571,0	1241,7	–	1379,3
	Мода	211,7	211,7	–	293,9
	Медиана	231,4	221,3	–	293,9
	Среднее квадратичное отклонение	83,0	69,6	–	175,8
	Коэффициент вариации	32,5	29,6	–	51,5

Анализ статистических характеристик кривых распределения микротвердости позволяет заключить, что наибольшая прочность поверхностных слоев после климатических испытаний в натуральных условиях отмечается для составов на основе смол Этал-247 и Этал-370, отверждаемых Этал-45М. Высокие показатели поверхностной прочности эпоксидных композитов характеризуют целостность защитного покрытия в условиях климатического воздействия, что означает сохранность основания, на которое наносится покрытие, от агрессивных факторов и, как следствие, увеличенный срок службы конструкции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mohamed A. Samaha, Mohamed Gad-el-Hak. Polymeric Slippery Coatings: Nature and Applications [Электронный ресурс] // Polymers. – 2014. – № 6(5). – Режим доступа: <http://www.mdpi.com/2073-4360/6/5/1266/htm>.

2. Лапицкая Т. В., Лапицкий В. А. Эпоксидные материалы // Композитный мир. – 2006. – № 7. – С. 16–17.
3. Низина Т. А. Защитно-декоративные покрытия на основе эпоксидных и акриловых связующих. – Саранск: Изд-во Мордов. Ун-та, 2007. – 260 с.
4. Булычев С. И., Алехин В.П. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора. – М.: Машиностроение, 1990. – 224 с.
5. Соломатов В. И., Селяев В. П., Низина Т. А. Исследование химического сопротивления полимерных композитов методом микротвердости // Новое в строительном материаловедении. Юб. сб. науч. тр. – Вып. 902. – М: МИИТ, 1997. – С. 29–35.
6. ГОСТ 21318-75*. Измерение микротвердости царапанием алмазными наконечниками. – М.: Издательство стандартов, 1988.
7. Селяев В. П., Низина Т. А., Фролкин О. А., Цыганов В. В., Ланкина Ю. А. Идентификация и анализ пористости строительных материалов // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2006610364 от 24.01.2006 г. в Роспатенте по заявке № 2005613072 от 24.11.2005 г.
8. Низина Т. А., Селяев В. П., Кочетков С. Н., Зимин А. Н. Применение программного комплекса «Идентификация и анализ пористости строительных материалов» для обработки результатов склерометрических испытаний // Вестник Волжского регионального отделения РААСН. – Вып. 13. – Нижний Новгород: ННГАСУ, 2010. – С. 163–166.