

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ВЛАГОЗАЩИТНОГО ПОЛИЭТИЛЕНОВОГО ПОКРЫТИЯ НА ЕГО ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

В. Е. Шатунов, Ю. С. Белова, Е. П. Мусеева, М. В. Штыров, А. А. Тарасов

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

Целью данной работы является улучшение эксплуатационных характеристик влагозащитного полиэтиленового покрытия для деталей из химически активного материала, в частности, его эластичности и прочности¹.

В рамках существующей технологии полиэтиленовое покрытие наносится на нагретую до температуры 250 °С деталь методом вибровихревого напыления порошковой композиции на основе полиэтилена высокого давления с добавлением углерода технического и термостабилизатора. В состав покрытия, внедренного в производство, углерод вводится в количестве 2,0 масс. %, термостабилизатор агидол-1 – 1,1–1,6 масс. %. При длительной эксплуатации изделий, особенно в жестких условиях, от наличия и эффективности термостабилизатора зависит скорость старения полимера, сохранность исходных характеристик покрытия. Несмотря на то, что содержание добавок в полиэтиленовом покрытии невелико, их концентрация существенно влияет на такие характеристики покрытия, как эластичность, прочность, паропроницаемость, морозостойкость, адгезия к материалу деталей.

Вопрос о повышении эластичности полиэтиленового покрытия и сохранении его трещиностойкости в течение длительного времени приобретает особое значение при возникновении факторов, деформирующих покрытие в изделии, а также при ужесточении условий эксплуатации.

В рамках поставленной задачи проведено исследование влияния процентного содержания углерода технического и замены термостабилизатора в составе полиэтиленового покрытия, прежде всего, на его механические свойства, а также на морозостойкость и паропроницаемость.

Объекты исследований

Исследования проводились на свободных пленках и покрытых брикетах, изготовленных из химически активного литийводородсодержащего материала.

Для получения полимерных композиций использовались следующие компоненты в соотношениях, приведенных в табл. 1:

¹ Подана заявка на изобретение «Способ получения влагозащитного углеродсодержащего покрытия для деталей из химически активного материала». Приоритет № 2015154422 от 17.12.2015 г.

- порошок полиэтилена высокого давления (ПЭ), фракция до 315 мкм;
- углерод технический ГОСТ 7885-86;
- термостабилизаторы – неозон Д по ГОСТ 39-79, агидол-2 ТУ 2492-433-05742686-98.

Таблица 1

Состав исследуемых покрытий

Состав композиции	Условное обозначение
Чистый полиэтилен	ПЭ
96,5 % ПЭ + 1,5 % агидола-1 + 2 % углерода технического	1,5 А1 – 2 У
99,0 % ПЭ + 0,5 % неозона Д + 0,5 % углерода технического	0,5 Н _д – 0,5 У
98,5 % ПЭ + 0,5 % неозона Д + 1 % углерода технического	0,5 Н _д – 1 У
98,0 % ПЭ + 0,5 % неозона Д + 1,5 % углерода технического	0,5 Н _д – 1,5 У
97,5 % ПЭ + 0,5 % неозона Д + 2 % углерода технического	0,5 Н _д – 2 У
99,0 % ПЭ + 0,5 % агидола-2 + 0,5 % углерода технического	0,5 А2 – 0,5 У
98,2 % ПЭ + 0,8 % агидола-2 + 1 % углерода технического	0,8 А2 – 1 У
97,2 % ПЭ + 0,8 % агидола-2 + 2 % углерода технического	0,8 А2 – 2 У

Нанесение покрытий из исследуемых композиций на образцы и металлические подложки осуществляли методом вибровихревого напыления в «кипящем» слое полимера. Толщина покрытий находилась в интервале значений (0,40 ± 0,15) мм. Для определения механических характеристик из свободных пленок изготавливали образцы-лопатки в соответствии с ГОСТ 11262-80 тип 1.

Методы исследований

В ходе исследования:

- исследовались механические свойства при растяжении свободных пленок покрытий;
- оценивалась герметичность покрытий, нанесенных на брикеты, и изменение механических свойств пленок после проведения испытаний на морозостойкость;
- определялась паропроницаемость покрытий, нанесенных на брикеты.

Исследование механических свойств – предела прочности при растяжении и относительного удлинение при разрыве – пленок в исходном состоянии и после испытаний на морозостойкость проводили по ГОСТ 11262-80 на испытательной машине 2038 Р-0,05 со скоростью перемещения активного захвата машины – 100 мм/мин. Температура испытаний – 22 °С, относительная влажность – 51 %.

Методика испытаний на морозостойкость состояла в термоциклировании брикетов и пленок от комнатной температуры до минус 40 °С при первом цикле, а при последующих – от комнатной температуры до отрицательной на 5 °С ниже предыдущего цикла, и так до минус 70 °С. Выдержка по достижении в объеме контейнера температуры, отличающейся от заданной на (± 1 °С), составляла 1 час. Затем было дополнительно проведено 10 циклов термоциклирования брикетов и пленок от комнатной температуры до минус 70 °С с выдержкой 1 час.

Брикеты и пленки при термоциклировании помещались в металлические герметичные контейнеры, выложенные изнутри теплоизоляционным материалом для предотвращения контакта объектов испытаний со стенкой контейнера. В качестве среды внутри контейнеров использовался воздух влажности не более 0,5 г/м³.

В ходе испытаний на морозостойкость на брикетах визуально определялась герметичность покрытия, а на свободных пленках определялись их механические свойства

Паропроницаемость ПЭ покрытий определялась по изменению массы покрытых брикетов, которые находились в атмосфере с постоянной относительной влажностью 75 % (давление паров H₂O над насыщенным раствором NaCl). Измерения осуществлялись при (22 \pm 1) °С.

1. Определение механических свойств ПЭ покрытий при растяжении

Механические испытания свободных пленок покрытий с различным содержанием термостабилизаторов и углерода показали, что обе добавки снижают эластичность покрытия, и, очевидно, его трещиностойкость.

Если для чистого полиэтилена относительное удлинение при растяжении, ϵ_{pp} , составляло (518 \pm 9) %, то введение 2 % углерода и 0,8 % агидола-2 снижало эту величину более, чем в пять раз, до (91 \pm 6) %; введение 2 % углерода и 0,5 % неозона Д – в 1,5 раза, до (377 \pm 70) %.

Для установления оптимальной концентрации технического углерода в полимерной композиции с целью получения покрытия с высокой трещиностойкостью, было проведено сравнение механических характеристик пленок покрытий с различным содержанием технического углерода – от 0,5 до 2,0 масс %. При этом необходимое содержание термостабилизаторов в полимерной смеси было установлено на раннем этапе исследований и составило: для неозона Д – 0,5 % масс, для агидола-2 (0,5–0,8) % масс.

Результаты испытаний определения прочности при растяжении ПЭ покрытий с различным содержанием неозона Д, агидола-2 и углерода технического представлены в табл. 2.

Сравнительный анализ экспериментальных данных, приведенных в табл. 2, указывает на то, что с увеличением процентного содержания технического углерода с 0,5 % масс. до 2 % масс. прочность ПЭ покрытий с неозоном Д, агидолом-2 при растяжении и относительное удлинение при разрыве снижаются.

Таблица 2

Значения механических характеристик при растяжении свободных пленок исследуемых полиэтиленовых покрытий

Вид покрытия	До испытаний		После испытаний на морозостойкость	
	Механические характеристики пленок покрытий*			
	σ_{pp} , МПа	ϵ_{pp} , %	σ_{pp} , МПа	ϵ_{pp} , %
ПЭ	11,3 \pm 0,5	518 \pm 9	–	–
0,5 Н _Д – 0,5 У	12,3 \pm 0,6	548 \pm 17	9,8 \pm 0,6	416 \pm 84
0,5 Н _Д – 1 У	11,4 \pm 0,3	496 \pm 13	10,1 \pm 0,4	472 \pm 69
0,5 Н _Д – 1,5 У	10,3 \pm 0,4	476 \pm 22	9,2 \pm 0,1	324 \pm 94
0,5 Н _Д – 2 У	9,6 \pm 0,2	377 \pm 70	9,3 \pm 0,1	287 \pm 82
0,5 А2 – 0,5 У	11,1 \pm 0,6	498 \pm 15	10,4 \pm 0,5	407 \pm 93
0,8 А2 – 1 У	9,4 \pm 0,2	272 \pm 87	9,2 \pm 0,2	204 \pm 53
0,8 А2 – 2 У	9,3 \pm 0,2	91 \pm 6	9,0 \pm 0,2	66 \pm 7

* – σ_{pp} , МПа – прочность при растяжении, ϵ_{pp} , % – относительное удлинение при разрыве

На рис. 1 представлены графические зависимости прочности ПЭ покрытия с неоэном Д при растяжении и относительного удлинения при разрыве от содержания технического углерода в полимерной композиции. Очевидно, что для получения высокоэластичного покрытия, содержание углерода в композиции должно быть снижено до (0,5–1,0) % масс. Пленки такого покрытия оказываются также весьма прочными – разрушающее напряжение при их растяжении найдено равным (11–12) МПа.

По-видимому, наибольшая степень упорядоченности структуры ПЭ покрытия достигается при оптимальном содержании технического углерода. При увеличении дозировки углерода сверх оптимальной начинают образовываться крупные агрегаты частиц, которые становятся дефектами структуры. На них концентрируются напряжения, и разрывная прочность снижается. Степень усиливающего действия одной и той же марки технического углерода зависит от свойств термостабилизатора в композиции.

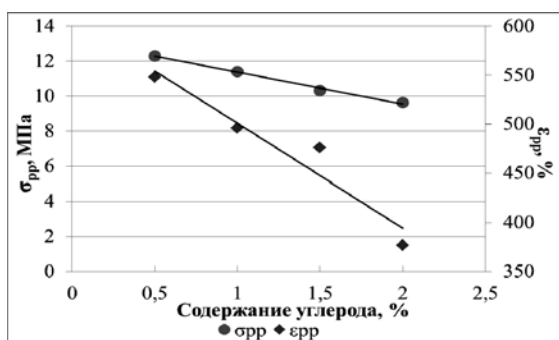


Рис. 1. Зависимость механических характеристик ПЭ покрытия с неоэном Д от содержания углерода в полимерной композиции в исходном состоянии

Необходимо отметить, что введение углерода в состав ПЭ-покрытия было обусловлено положительным эффектом на прочность связи покрытия с деталями и морозостойкость. В связи с возможной корректировкой нормативной документации в части, касающейся снижения содержания углерода в составе композиции, необходимо изучить влияние этой добавки в количествах менее 2 масс. % на такие свойства ПЭ-покрытия, как морозостойкость, паропроницаемость, а, впоследствии, адгезию к материалу деталей и сохранность свойств при длительной эксплуатации.

В ходе испытаний на морозостойкость дефектов покрытий на брикетах визуально обнаружено не было. Прочность и эластичность свободных пленок покрытий и с неоэном Д, и с агидолом-2 снижались после воздействия отрицательных температур во всем исследуемом интервале концентраций углерода. Причем, если прочность падала несущественно, то относительное удлинение – на 20–30 % и характеризовалось значительным разбросом экспериментальных данных (рис. 2). Исключение составило покрытие 0,5 Н_д – 1 У, эластичность пленок которого после испытаний снизилась всего на 5 %.

Очевидно, что снижение содержания углерода в композициях и с неоэном Д, и с агидолом-2 не ухудшает морозостойкость покрытий, получаемых на деталях. С учетом того, что покрытия с (0,5–1,0) % углерода демонстрируют высокую исходную эластичность и прочность, можно предположить, что их трещиностойкость под воздействием отрицательных температур будет даже выше, чем у покрытий с 2 % углерода.

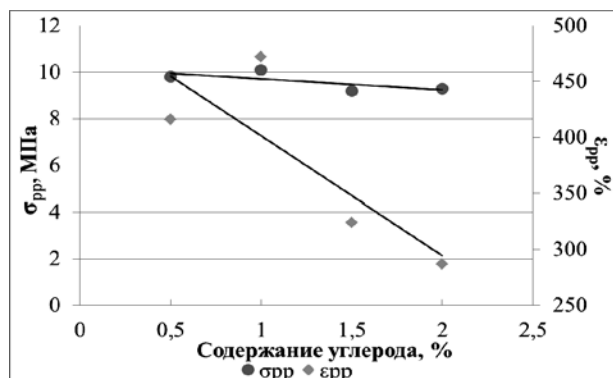


Рис. 2. Зависимость механических характеристик ПЭ покрытия с неоэном Д после испытаний на морозостойкость от содержания технического углерода в полимерной композиции

2. Определение паропроницаемости

В рамках данного исследования предполагалось оценить влияние содержания углерода технического и замены термостабилизатора в составе полиэтиленового покрытия на его влагозащитные свойства.

При определении паропроницаемости брикеты с исследуемыми покрытиями находились в атмосфере с постоянной относительной влажностью 75 % в течение 15 суток. За это время герметичность ПЭ покрытий на брикетах не была нарушена. Визуально покрытия не имели дефектов, отслоений, налета, свидетельствующих о протекании подпленочной коррозии материала.

По изменению массы покрытых брикетов в ходе испытаний был произведен расчет паропроницаемости ПЭ покрытий исследуемых составов. Расчетные значения паропроницаемости исследуемых ПЭ покрытий представлены в табл. 3.

Таблица 3

Паропроницаемость исследуемых полиэтиленовых покрытий при 75 %-ной относительной влажности воздуха

Вид покрытия	Паропроницаемость, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$
0,5 Н _д – 0,5 У	$1,77 \cdot 10^{-6}$
0,5 Н _д – 2 У	$2,13 \cdot 10^{-6}$
0,5 А2 – 0,5 У	$1,62 \cdot 10^{-6}$
0,8 А2 – 1 У	$1,30 \cdot 10^{-6}$
0,8 А2 – 2 У	$1,41 \cdot 10^{-6}$

Сравнительный анализ полученных данных показал, что с увеличением процентного содержания технического углерода с 0,5 % до 2 % в полимерной композиции с неозоном Д, паропроницаемость ПЭ покрытия увеличивается.

Найденное ранее значение паропроницаемости серийного покрытия на основе полиэтилена, агидола-1 (1,5 % масс.) и углерода технического (2,0 % масс.) составляло $(1,67-1,77) \cdot 10^{-6} \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Паропроницаемость ПЭ покрытия из композиции 0,5 Н_д – 0,5 У, а также паропроницаемость ПЭ покрытия 0,5 А2 – 0,5 У находятся на одном уровне с паропроницаемостью серийного покрытия.

Паропроницаемость ПЭ покрытия из композиции 0,5 Н_д – 2 У выше паропроницаемости серийного покрытия.

Паропроницаемость ПЭ покрытий из композиций 0,8 А2 – 1 У и 0,8 А2 – 2 У ниже паропроницаемости серийного покрытия.

Таким образом, замена термостабилизатора агидол-1 в серийном покрытии для деталей из активных материалов на стабилизатор агидол-2 не оказывает существенного влияния на паропроницаемость пленки. Снижение содержания углерода в композициях и с неозоном Д, и с агидолом-2 в сравнении с серийным покрытием улучшает влагозащитные свойств ПЭ покрытий.

Выводы

1. Проведено исследование влияния процентного содержания углерода технического и замены термостабилизатора агидол-1 в составе полиэтиленового покрытия для деталей из химически активного материала на механические свойства покрытия, его морозостойкость и паропроницаемость.

2. Анализ результатов механических испытаний на растяжение пленок покрытий с различным содержанием технического углерода от 0,5 до 2,0 % масс. показал, что снижение его концентрации в составе полимерных композиций с термостабилизаторами агидол-2 или неозон Д положительно сказывается на механических свойствах покрытия. Наблюдается

увеличение относительного удлинения пленок при разрыве, а для композиций с неозоном Д также увеличение прочности при растяжении.

3. В ходе испытаний на морозостойкость, которые заключались в термоциклировании покрытых брикетов и пленок от комнатной температуры до минус 40 °С при первом цикле, а при последующих – от комнатной температуры до отрицательной на 5 °С ниже предыдущего цикла, и так до минус 70 °С, нарушения герметичности покрытий с агидолом-2 или неозоном Д и различным содержанием технического углерода от 0,5 до 2,0 % масс. на брикетах не наблюдалось.

4. Прочность и эластичность свободных пленок покрытий и с неозоном Д, и с агидолом-2 во всем исследуемом интервале концентраций углерода после воздействия отрицательных температур снижались на примерно одинаковую величину относительно исходных значений. С учетом того, что покрытия с (0,5–1,0) % углерода демонстрируют высокую исходную эластичность и прочность, можно предположить, что их трещиностойкость под воздействием отрицательных температур будет выше, чем у покрытий с 2 % углерода.

5. Сравнительный анализ данных по паропроницаемости ПЭ покрытий показал, что улучшенными влагозащитными характеристиками по сравнению с серийным покрытием обладают составы с (0,5–0,8) %-ми агидола-2 и (0,5–2) %-ми углерода, а также состав с 0,5 % неозона Д и 0,5 % углерода.

6. По результатам комплексной оценки можно прогнозировать повышение трещиностойкости и влагозащитных характеристик при сохранении морозостойкости у ПЭ покрытия с 0,5 %-ным содержанием технического углерода и 0,5 %-ным содержанием термостабилизатора неозон Д, а также ПЭ покрытия с (0,5–1) %-ным содержанием технического углерода и (0,5–0,8) %-ным содержанием термостабилизатора агидол-2. Указанные составы покрытий могут быть рекомендованы для изделий, в которых покрытие на деталях испытывает дополнительное деформирующее напряжение, при более жестких режимах эксплуатации.