



The offered procedure can be used for control of physical-mechanical characteristics of polyurethane cover. The received results can be interpreted from the viewpoint of specification of the fastness forming mechanism of the slugs of Cold-box-amin system.

Д. М. КУКУЙ, БНТУ, Д. А. КУДИН, НП РУП «Институт БелНИИлит»

УДК 621.74

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИУРЕТАНОВОГО СВЯЗУЮЩЕГО СИСТЕМЫ КОЛД-БОКС-АМИН

Существующая теория формирования прочности стержней системы Колд-бокс-амин определяет главенствующую роль состояния структуры отвержденного полимера как фактора, влияющего на прочность стержня [1–3]. Изменение состояния структуры полимера должно отражаться на комплексе физико-механических свойств адгезива. Цель проведения экспериментальной работы – изучение физико-механических свойств полиуретанового покрытия и уточнение существующей теории формирования прочности стержней системы Колд-бокс-амин на основе данных, полученных в ходе испытаний.

Сложность физико-химических явлений на границе полимер – твердая поверхность затрудняет использование имеющихся в смежных областях рекомендаций и теоретических представлений [4]. С точки зрения изучения механизма формирования прочности литейных стержней системы Колд-бокс-амин наиболее рациональным подходом к изучению свойств связующих композиций является рассмотрение характеристик полиуретанового покрытия, сформированного на основе нанесенного на подложку из кварцевого стекла связующей композиции системы Колд-бокс-амин.

Между покрытием и поверхностью подложки в результате действия межфазных молекулярных сил возникает адгезия, характеризующаяся работой, затрачиваемой на разрыв межфазных связей. Прочность собственно адгезива и прочность контакта между адгезивом и подложкой определяются соответственно когезионной и адгезионной прочностью. На адгезионную прочность оказывают влияние различные побочные факторы – размеры и форма образцов, остаточные напряжения, деформационная слагаемая и т. д. Прочность реальных твердых тел намного меньше их теоретической прочности, так как они содержат различного рода дефекты (микротрещины, неоднородности структуры и пр.), приводящие к возникновению концентраций напряжений и разрушению тел при относительно небольших средних напряжениях.

Связь между прочностью и дефектностью тел устанавливается статистической теорией прочности твердых тел, из которой следует, что в большем объеме материала вероятность наличия более опасного дефекта возрастает, поэтому с увеличением объема образцов прочность их снижается (масштабный фактор прочности) [5]. Между наиболее вероятной прочностью σ и объемом V рабочей части испытуемого образца существует зависимость:

$$\sigma = AV^{1/n}, \quad (1)$$

где A – константа, зависящая от материала и характера напряженного состояния; n – константа материала, учитывающая характер распределения. Полимерное покрытие, нанесенное на жесткую подложку и имеющее к ней достаточную адгезию, не может свободно сокращаться при испарении растворителя и в конечном итоге оказывается растянутым против равновесного состояния. В покрытии возникают внутренние напряжения, основной причиной их возникновения является усадка покрытия, вызываемая применительно к газоотвержденному полиуретановому покрытию, главным образом, испарением растворителя адгезива.

Под действием внутренних напряжений σ_b покрытие стремится сократиться с силой:

$$P = \sigma_b t_1 b, \quad (2)$$

где t_1 и b – соответственно толщина и ширина покрытия. Сила P уравновешивается касательными внутренними напряжениями τ_b , которые локализируются у краев покрытия на межфазной плоскости. Касательные внутренние напряжения τ_b действуют против сил адгезии и могут приводить к отслаиванию покрытия от подложки, если они превысят адгезионную прочность, т. е. $\tau_b = \tau_a$. Очевидно, что адгезия подвержена воздействию τ_b только у краев покрытия, в остальной части покрытия $\tau_b = 0$. Хотя касательные напряжения нагружают адгезию только у краев, их действие опасно, потому что как только начинается отслаивание покрытия от края, волна касательных

напряжений движется вместе с устьем трещины, способствуя ее распространению. Кроме того, если под действием σ_v или внешнего воздействия и σ_v в каком-то месте покрытия появится трещина, то у ее краев возникнут касательные напряжения, как и у краев покрытия, способствуя ее разрастанию и отслаиванию покрытия.

Всегда имеющиеся большие или меньшие внутренние напряжения полимерных покрытий, как правило, снижают адгезионную прочность покрытий. Согласно законам общего механизма формирования прочности формовочных и стержневых смесей [6], внутренние напряжения отвержденного связующего, вызываемые в том числе и испарением растворителя из связующего, также могут способствовать ухудшению прочностных свойств смеси.

Таким образом, адгезия и внутренние напряжения, являясь независимыми факторами, каждый из которых определяется самостоятельным процессом (один — природой взаимодействия полимера и подложкой, а другой — усадочно-релаксационными процессами, протекающими в полимере покрытия), тесно переплетаются в системе покрытие—подложка, противодействуя друг другу. Поскольку внутренние напряжения оказывают существенное влияние на адгезию покрытий, этот факт также необходимо учитывать при исследовании адгезии.

Любая система адгезив—подложка характеризуется не только величиной адгезионной прочности, но и типом нарушения связи между компонентами, т.е. характером разрушения. Общепринятой является следующая классификация видов разрушений [7, 8]: адгезионное (адгезив целиком отделяется от подложки), когезионное (разрыв происходит по массиву адгезива или наполнителя (подложки)), смешанное (наблюдается частичное отделение адгезива от подложки, частичное разрушение подложки и частичное разрушение адгезива). Благодаря особенностям структуры связующей системы Колд-бокс-амин, выявленным при сканировании отвержденного полиуретанового связующего растровым микроскопом [1–3], при рассмотрении пленки полиуретана, заключенной между двумя поверхностями кварцевого песка, можно выделить пять слоев адгезива: два внешних, модифицированных, примыкающих к наполнителю, два промежуточных, богатых растворителем и обедненных молекулами полиуретана, и один основной — в центре. Разрыв адгезива по основной массе и промежуточному («субпокровному») слою формально принято рассматривать как когезионный, хотя эти случаи существенно различаются. При оценке характера разрушения полиуретанового покрытия использовали понятия "чисто когезионный разрыв" (разрыв, проходящий по основной массе адгезива) и "когезионный разрыв по субпокровному типу" (разрыв по промежуточному слою адгезива).

Все методы определения адгезионной прочности полимеров основаны на механическом разрушении взаимодействия полимер — подложка. Разделение двух адгезионно-связанных тел по межфазной плоскости технически произвести трудно. Именно поэтому, несмотря на наличие различных методов определения количественного и качественного значения адгезионной прочности, универсального метода определения адгезии полимеров и полимерных покрытий не существует.

Учитывая объект исследования, в качестве основного метода определения прочности полиуретанового покрытия был выбран метод нормального отрыва. Обоснование этого выбора заключается в следующем. Во-первых, метод нормального отрыва позволяет количественно определить наиболее важную характеристику прочности адгезива — прочность при отрыве. Разрыв образца при таком способе испытания будет проходить в зависимости от соотношения сил когезии и адгезии либо по межфазной поверхности полимер — наполнитель, либо по слою полимера, количественно характеризуя наиболее слабую составляющую прочности (соответственно адгезионную либо когезионную) покрытия на текущий момент испытания. Данное условие позволяет судить о реальной прочности связующего, формируемого в аналогичных условиях, так как разрушение реального стержня всегда происходит по наиболее слабой составляющей части системы. Во-вторых, выбранная схема испытания позволяет в качестве испытательного прибора использовать испытательный прибор мод. 04116 производства Усманьского завода литейного оборудования, применяемый для стандартного контроля прочности стержней на разрыв.

Для определения прочности полиуретана как при адгезионном, так и при когезионном отрывах использовали образцы, схема которых показана на рис. 1. Пластины 1 и 2 изготовлены из кварцевого стекла. На рабочей поверхности пластины 1 выполнены пазы призматической формы таким образом, что при сопряжении рабочих плоскостей пластин 1 и 2 в контакт между пластинами вступают десять граней размером $1 \times (3-9)$ мм. Таким образом, площадь контакта составляет 30–90 мм². Выбранная схема экспериментального образца может считаться моделью формирования системы адгезив—наполнитель литейного стержня, получаемого способом Колд-бокс-амин. Между поверхностями пластин из кварцевого стекла формируются мостики адгезива; наличие пазов в пластине 1 обеспечивает хорошие условия для подвода каталитической газовой смеси к полимеру и его полное отверждение.

Рабочие поверхности пластин 1 и 2 перед каждым новым испытанием очищали и шлифовали.

При изготовлении образцов на рабочую поверхность пластины 1 наносили слой связующего

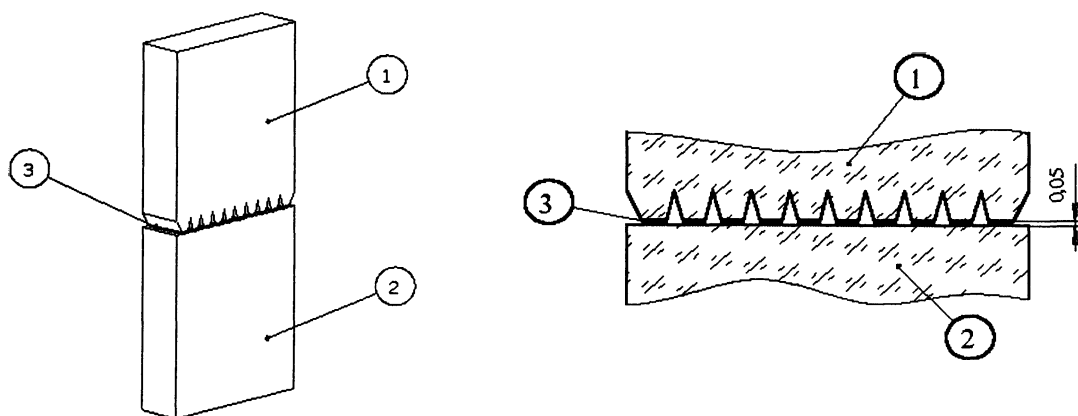


Рис. 1. Схема подготовленного образца для определения прочности полиуретанового покрытия методом нормального отрыва: 1, 2 – стеклянные пластины; 3 – слой адгезива

(смесь фенольной смолы с полиизоцианатом). Пластины 1 и 2 сжимали в специальном приспособлении таким образом, чтобы величина слоя связующего между пластинами составляла около 50 мкм. Фиксированная толщина слоя связующего позволяет сопоставлять результаты всех опытных образцов, так как при определении прочности адгезива при когезионном типе разрыва прочность образцов во многом зависит от толщины слоя адгезива (при увеличении толщины слоя адгезива наблюдается падение прочности образцов, объясняемое увеличением дефектности толстых слоев адгезива, т. е. проявлением масштабного эффекта прочности). В этом же фиксированном положении производили отверждение адгезива путем продувки его газозвушной каталитической

смесью. После отверждения адгезива экспериментальный образец извлекали из продувочной камеры.

Готовый к испытанию прочности методом нормального отрыва образец помещали в специальное приспособление для фиксации образца в испытательном разрывном приборе мод. 04116 производства Усманьского завода литейного оборудования (рис. 2). Показания, фиксируемые прибором, пересчитывали на прочность пленочного покрытия с учетом площади контактного слоя адгезива (т. е. учитывали толщину пластин 1 и 2). При использовании выбранной схемы экспериментальных образцов рабочий диапазон испытательного разрывного прибора мод. 04116 позволял получать данные по прочности адгезива до величины 40 МПа (при использовании образцов толщиной 3 мм).

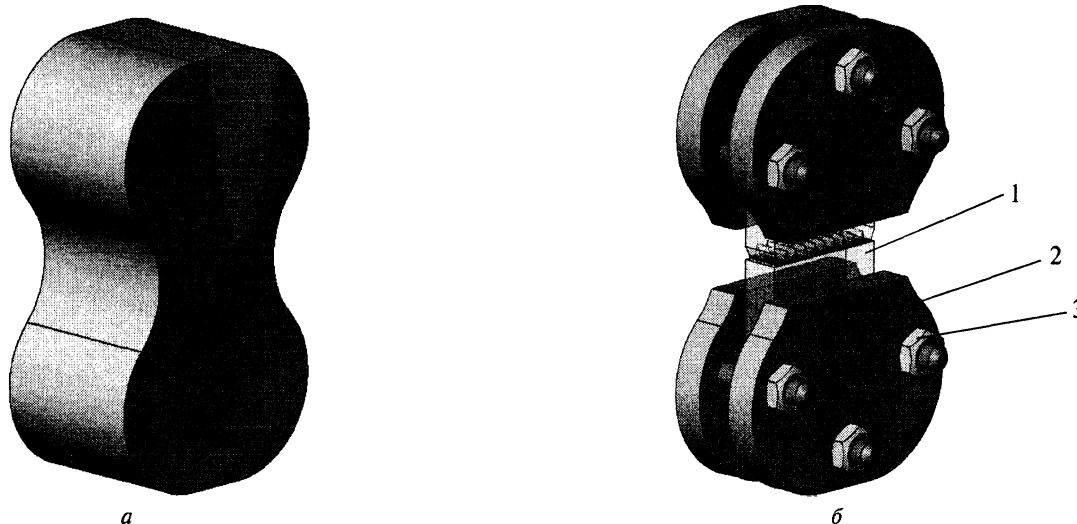


Рис. 2. Схема подготовки образца для определения прочности полиуретанового покрытия методом нормального отрыва на лабораторном приборе мод. 04116: а – стандартный песчаный стержень – «осьмерка»; б – перед испытанием на приборе мод. 04116 готовый образец (1) зажимается болтами (3) в стальные обкладки (2)

После снятия показателей прочности образцов фиксировали тип разрыва, который определяли визуально с использованием лабораторного микроскопа.

Определение внутренних напряжений полиуретанового связующего консольным методом. В

качестве подложки для определения внутренних напряжений, возникающих в слое полиуретанового покрытия, использовали стальную фольгу размером 100 x 10 x 0,03 мм. Серия параллельных экспериментов с подобными полосками, прове-

денных без нанесения слоя связующего, позволяет утверждать, что на всех стадиях проводимых испытаний в материале самой подложки не происходит каких-либо внутренних превращений, способных каким-либо образом отразиться на достоверности полученных результатов.

На подложку 1 вручную наносится равномерный тонкий слой связующего 2 (смесь фенольной смолы с полиизоцианатом). Полоску фиксировали винтом 4 в держателе 3 (рис. 3). О величине внутренних напряжений косвенно можно судить по величине зазора Δh (dh).

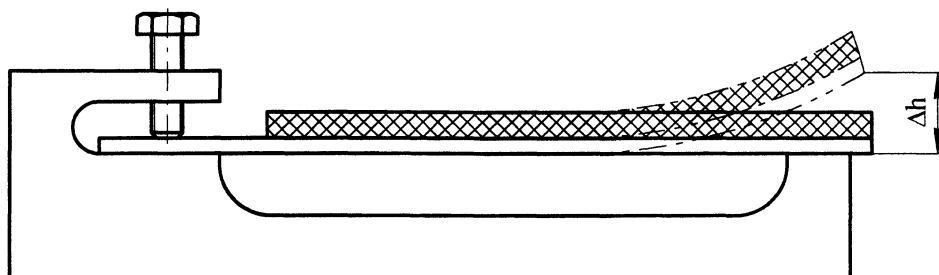


Рис. 3. Схема образца для определения внутренних напряжений консольным методом: 1 – стальная подложка; 2 – слой адгезива; 3 – держатель; 4 – винт

Подготовка связующего. В качестве исходных связующих материалов применяли связующие марки «Полифам-1» производства фирмы «Полион» (г. Москва) – фенольную смолу марки «Полифам-1А» и полиизоцианат марки «Полифам-1Б». Требуемую для конкретного эксперимента дозу компонентов отмеривали путем взвешивания дозы на весах типа ВЛКТ и интенсивно вручную перемешивали в стеклянной лабораторной посуде фарфоровой лопаткой в течение 1–2 мин.

Отверждение полиуретана. Проведение ориентировочных экспериментов по определению влияния условий отверждения полиуретана. Для отверждения полиуретана использовали газоздушную каталитическую смесь. Катализатором служил жидкий технический триэтиламин (ГОСТ 9966-93). Для подготовки газоздушной каталитической смеси применяли лабораторный газогенератор мод. П1710 производства НП РУП «Институт БелНИИлит», позволяющий варьировать температуру нагрева сжатого воздуха в пределах 10–150°C и давление сжатого воздуха до 0,5 МПа.

Испытуемые образцы помещали в продувочную камеру, подключенную через резиновый шланг к лабораторному газогенератору. Впрыск жидкого катализатора осуществляли на входе в испаритель газогенератора при помощи медицинского шприца. Включалась подача нагретого в испарителе газогенератора сжатого воздуха (через газогенератор), газоздушная каталитическая смесь по продувочному шлангу попадала в продувочную камеру таким образом, чтобы струя газоздушной смеси попадала на отверждаемый образец. Вытяжка каталитической смеси осуществлялась через отверстие в нижней части продувочной камеры. Вытяжка регулировалась так, чтобы внутри продувочной камеры поддерживалось небольшое избыточное давление.

При проведении экспериментов по определению влияния концентрации катализатора и интенсивности продувки осуществляли контроль переменных величин – количества вводимого катализатора (в диапазоне 0,8–10 см³, варьирование обеспечивалось изменением объема разовой дозы впрыскиваемого жидкого ТЭА), давления продувки (в диапазоне 0–0,3 МПа, варьирование обеспечивалось посредством воздушного редукционного клапана газогенератора) и времени продувки (в диапазоне 1–30 с, варьирование обеспечивалось временем открытия магистрали сжатого воздуха газогенератора).

При проведении ориентировочных экспериментов по определению влияния температурного режима отверждения образцов вели контроль переменных величин – температуры подложки (в интервале 10–50°C, варьирование обеспечено путем охлаждения (в лабораторной морозильной камере) или подогрева (в лабораторном сушиле) подложки и температуры газоздушной смеси на входе в продувочную камеру (в диапазоне 10–150°C, варьирование обеспечено возможностями лабораторного газогенератора по нагреву сжатого воздуха).

Контроль температуры обеспечивался переносным электронным контактным термометром марки ТК (производства Японии).

Для проведения экспериментов по определению влияния количества растворителя связующего использовали связующее марки «Полифам-1» производства фирмы «Полион» (РФ), в котором искусственно либо понижалось (путем выпаривания на закрытой водяной бане, не допуская попадания паров воды на связующее), либо повышалось (путем добавления ароматических растворителей) количество растворителя.

Контроль количества растворителя проводили косвенным способом путем контроля массы опытных образцов-полосок, используемых для опреде-

ления внутренних напряжений с помощью весов ВЛКТ по следующей методике:

а) рассчитывали массу пленки жидкого связующего:

$$В.О. - В.П. = В.С.^1, \quad (3)$$

где В.О. — общая масса экспериментальной полоски с пленкой жидкого связующего, г; В.П. — масса чистой экспериментальной полоски, г; В.С.¹ — масса пленки связующего;

б) производили полимеризацию связующего согласно условиям конкретного эксперимента;

в) экспериментальную контрольную полоску с пленкой отвержденного связующего сушили в лабораторном сушиле до полного испарения растворителя (режим сушки — 2 ч при температуре 110°C);

г) определяли массу растворителя в пленке:

$$В.С.^1 - В.С.^2 = В.Р., \quad (4)$$

где В.С.² — масса пленки связующего после сушки, г; В.Р. — масса растворителя, г;

д) рассчитывали количество растворителя в связующем:

$$Р = (В.Р./В.С.^1) \cdot 100\%, \quad (5)$$

где Р — количество растворителя в связующем.

Для определения величины потери растворителя в любой момент проведения эксперимента использовали следующую методику:

а) определяли В.С.¹;

б) рассчитывали массу испарившегося растворителя:

$$В.Р.^i = В.С.^1 - В.С.^i, \quad (6)$$

где В.Р.ⁱ — количество испарившегося растворителя, г; В.С.ⁱ — масса пленки связующего в момент испытания, г;

в) определяли количество испарившегося растворителя Р_i в момент проведения испытания:

$$Р_i = (В.Р.^i/В.С.^1) \cdot 100\%. \quad (7)$$

Для определения влияния на образцы повышенной влажности воздуха использовали метод проведения подобных исследований с применением лабораторного эксикатора. Образцы выкладывали на подставку внутри эксикатора таким

образом, чтобы взаимно не перекрывать друг друга и выдерживали в закрытом эксикаторе требуемое время. В качестве основной рабочей жидкости в эксикаторе применяли воду.

Для определения влияния на образцы сушки покрытия в сушиле испытываемые образцы помещали в лабораторное сушило, нагретое до температуры 130°C, на фиксируемое время 100 мин.

Предлагаемая методика может быть использована для контроля физико-механических свойств полиуретанового покрытия и позволяет судить о значении одной из составляющей прочности стержневой смеси, а именно о прочности контакта связующего с наполнителем, формируемой адгезионной и когезионной прочностью связующего с учетом влияния свойственных ему внутренних напряжений. Результаты, полученные в ходе проведения работ по данной методике, могут быть интерпретированы с позиции уточнения механизма формирования прочности стержневой системы Колд-бокс-амин, строящейся на основе структурного состояния связующего.

Литература

1. Boenisch D., Lotz W. Die Festigkeit von Cold-Box-Formeilen // Giesserei 71. 1984. N5. P. 187–196.
2. Boenisch D., Lotz W. Untersuchungen über die Feuchtigkeitsempfindlichkeit Kunstharzgebundener Formeile // Giesserei 71. 1984. N13/14. P. 514–522.
2. Wilhelm C. Einfub von Alcoholschichten auf die Festigkeit von Cold-Box-Kerner // Giesserei 73. 1986. N11. P. 317–321.
3. Белый В.А., Довгяло В.А., Юркевич О.Р. Полимерные покрытия. Мн.: Наука и техника, 1976.
4. Санжаровский А.Т. Методы определения механических и адгезионных свойств полимерных покрытий. М.: Наука, 1974.
5. Васильев В.А. Физико-химические основы литейного производства: М.: Изд-во МГТУ, 1994.
6. Берлин А.А., Басин В.Е. Адгезионная прочность. М.: Химия, 1981.
7. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1974.
8. Айвазян С.А. Статистическое исследование зависимостей. М.: Металлургия, 1968.
9. Румшицкий Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента. // Справ. руководство. М.: Наука, 1971.