

УДК 667.64:678.026

М.В. Браїло, О.В. Акімов, А.В. Букетов*Херсонська державна морська академія***ДОСЛІДЖЕННЯ АДГЕЗИЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ
НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНОЇ ТА ПОЛІЕФІРНОЇ СМОЛ**

Проаналізовано адгезійні властивості та залишкові напруження у композитних матеріалах при додаванні поліефірних компонентів до епоксидного зв'язувача. Встановлено оптимальне співвідношення поліефірної смоли Norsodyne O 12335 AL з епоксидним олігомером марки ЕД-20. Полімеризували композицію двома твердниками: ізо-метилтетрагідрофталевим ангідридним твердником гарячого тверднення та твердником для поліефірних смол марки Бутанокс-М50. Розроблено матрицю з полішеними адгезійними властивостями та незначними показниками залишкових напружень, яка складається з наступних компонентів: епоксидний два новий олігомер марки ЕД-20 ($q = 100$ мас.ч.), поліефірна смола Norsodyne O 12335 AL ($q = 40 \dots 60$ мас.ч.), твердник Бутанокс-М50 ($q = 1$ мас.ч.) твердник ІЗО-МТГФА ($q = 50$ мас.ч.). Матриця відзначається наступними властивостями: адгезійна міцність при розриві – $\sigma_a = 64,2 \dots 69,1$ МПа, адгезійна міцність при зсуві – $\tau = 15,3 \dots 18,4$ МПа, залишкові напруження – $\sigma_z = 1,6 \dots 1,7$ МПа. Додатково досліджено вплив кобальтового прискорювача на властивості розробленої матриці. Експериментально встановлено погіршення показників досліджуваних властивостей при додаванні вибраного прискорювача.

Ключові слова: епоксидний композит, поліефірна смола, полімер, адгезійні властивості.

Рис. 2, Табл. 1, Літ. 6

Н.В. Браило, А.В. Акімов, А.В. Букетов**ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ И ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ**

Проанализированы адгезионные свойства и остаточные напряжения в композитных материалах при добавлении полиэфирных компонентов к эпоксидному связующему. Установлено оптимальное соотношение полиэфирной смолы Norsodyne O 12335 AL с эпоксидным олигомером марки ЭД-20. Полимеризовали композицию двумя отвердителями: изо-метилтетрагидрофталевым ангидридным отвердителем горячего отверждения и отвердителем для полиэфирных смол марки Бутанокс-М50. Разработана матрица с улучшенными адгезионными свойствами и незначительными показателями остаточных напряжений, которая состоит из следующих компонентов: эпоксидный диановый олигомер марки ЭД-20 ($q = 100$ масс.ч.), полиэфирная смола Norsodyne O 12335 AL ($q = 40 \dots 60$ масс.ч.), отвердитель Бутанокс-М50 ($q = 1$ масс.ч.) отвердитель ИЗО-МТГФА ($q = 50$ масс.ч.). Матрица отмечается следующими свойствами: адгезионная прочность при разрыве – $\sigma_a = 64,2 \dots 69,1$ МПа, адгезионная прочность при сдвиге – $\tau = 15,3 \dots 18,4$ МПа, остаточные напряжения – $\sigma_z = 1,6 \dots 1,7$ МПа. Дополнительно исследовано влияние кобальтового ускорителя на свойства разработанной матрицы. Экспериментально установлено ухудшение показателей исследуемых свойств при добавлении выбранного ускорителя.

Ключевые слова: эпоксидный композит, полиэфирная смола, полимер, адгезионные свойства.

M.V. Brailo, O.V. Akimov, A.V. Buketov**STUDY ADHESIVE PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON EPOXY
AND POLYESTER RESINS**

Analyzed adhesion properties and residual stresses in the composite material by adding to the polyester component epoxy binder. The optimal ratio of polyester resin Norsodyne O 12335 AL epoxy oligomer ED-20. Polymerized composition two hardeners: iso-methyltetrahydrophthalic anhydride hardener and hot curing hardener for polyester resins brand Butanox-M50. Developed a matrix with improved adhesion properties and minor residual stress indices, which includes the following components: epoxy oligomer brand ED-20 ($q = 100$ parts), a polyester resin Norsodyne O 12335 AL ($q = 40 \dots 60$ parts), hardener Butanox-M50 ($q = 1$ parts by weight), hardener ISO-MTGFA ($q = 50$ parts). Matrix says the following properties: adhesion strength at break – $\sigma_a = 64,2 \dots 69,1$ MPa, the adhesive strength under shear – $\tau = 15,3 \dots 18,4$ MPa, residual stresses – $\sigma_r = 1,6 \dots 1,7$ MPa. In addition, to study the effect on the properties of cobalt accelerator developed matrix. It was established experimentally deterioration of the properties selected by the addition of an accelerator.

Keywords: epoxy composites, polyester resin, polymer adhesion.

Постановка проблеми. Конструкційні матеріали на основі металів та сплавів, які використовують у промисловості на сьогодні, мають високу собівартість при виготовленні та відновленні після експлуатації технологічного устаткування у критичних умовах [1, 2]. З метою підвищення терміну експлуатації та під час відновлення деталей широко використовують модифіковані полімерні матеріали, у тому числі на основі епоксидних та поліефірних смол [3]. Водночас, в умовах прогресу науки і техніки постійною є потреба у розробленні нових технологій та матеріалів, які характеризуються достатньою надійністю, підвищеними експлуатаційними характеристиками, низькою собівартістю при виготовленні і тривалим терміном експлуатації.

Тому актуальною задачею сьогодення є створення полімерних композитних матеріалів (КМ) для ремонту, виготовлення деталей та захисних покриттів, які у комплексі характеризуються підвищеними адгезійними, фізико-механічними і теплофізичними властивостями.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. На сьогодні широко і ефективно використовують КМ на основі епоксидіанової смоли ЕД-20 (ГОСТ 10587-84) та твердника поліетиленполіаміну (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78) [4]. Однак, існують твердники для епоксидних зв'язувачів, які відрізняються поліпшеною активацією при зшиванні композицій і значною швидкістю тверднення за високих температур. Одним із таких активаторів зшивання є твердник гарячого тверднення для епоксидних смол – ізо-метилтетрагідрофталевий ангідрид (ІЗО-МТГФА) (ТУ 2494-015-14331137-2012) [5]. Попередньо нами встановлено оптимальний вміст даного твердника у епоксидному олігомері та температуру зшивання, при якій матеріал відзначається максимальними показниками адгезійних властивостей. Водночас, на сьогодні, порівняно з епоксидним зв'язувачем, широко використовують матриці для формування КМ на основі поліефірних смол. Доведено, що такі КМ характеризуються підвищеною міцністю, пластичністю, твердістю та зносостійкістю [6]. Виходячи з цього, актуальним і перспективним є формування зв'язувачів на основі епоксидних та поліефірних смол. На наш погляд, це дозволить отримати полімерну матрицю, яка у комплексі буде відзначатись поліпшеними фізико-механічними властивостями, технологічними характеристиками і пластичністю з одного боку, а також поєднувати спектр теплофізичних властивостей з другого боку.

Мета роботи – дослідити адгезійні властивості полімерних композитів на основі епоксидної та поліефірної смол.

Матеріали та методика дослідження. З метою формування матриці для КМ з підвищеними адгезійними властивостями використовували наступні інгредієнти.

1. Як основний компонент для зв'язувача вибрано низькомолекулярний епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20. Слід зазначити, що молекули епоксидних олігомерів містять гліцидилові та епоксидні групи, які здатні, взаємодіючи з твердником, формувати зшиту структуру в матеріалі у вигляді сітки [1, 5].

2. Ортофталеву насичену передприскорену літтеву поліефірну смолу Norsodyne O 12335 AL.

3. Твердник гарячого тверднення для епоксидних смол – ізо-метилтетрагідрофталевий ангідрид (ІЗО-МТГФА).

4. Твердник для поліефірних смол – Бутанокс-М50 (Butanox-M50), що є перекисом метилетилкетону (МЕКП).

5. Кобальтовий прискорювач (6%-ний розчин октоату кобальту в толуолі) (КБП) – використовується як каталізатор під час процесу полімеризації ненасичених поліефірних смол. При додаванні прискорювача прогнозовано керують тривалістю циклу сополімеризації поліефірної смоли [5].

З метою визначення оптимального співвідношення між концентрацією епоксидної та поліефірної смол у зв'язувачі досліджували адгезійну міцність при відриві та зсуві і залишкові напруження у матриці. Співвідношення концентрації поліефірної смоли Norsodyne O 12335 AL змінювали у межах: $q = (0 \dots 200)$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру марки ЕД-20. Концентрацію твердників у композиціях та температуру зшивання встановлено відповідно до попередніх результатів дослідження.

Адгезійну міцність КМ до металевої основи досліджували, вимірюючи руйнівне напруження при рівномірному відриві пари склеєних зразків («метод грибків»), згідно з ГОСТ 14760-69. Дослідження адгезійної міцності при зсуві проводили згідно з ГОСТ 14759-69, аналогічно вимірюючи силу відривання клейових з'єднань сталевих зразків на автоматизованій розривній машині УМ-5 при швидкості навантаження $v = 10$ Н/с. Діаметр робочої частини сталевих зразків при відриві становив – $d = 25$ мм. Слід зазначити, що площа склеювання зразків, які досліджували при відриві та зсуві, була однаковою.

Залишкові напруження у матриці визначали консольним методом. Покриття з товщиною $\delta = 0,1 \dots 0,3$ мм формували на сталевій основі. Параметри основи: загальна довжина – $l = 100$ мм; робоча довжина – $l_0 = 80$ мм, товщина – $\delta = 0,3$ мм.

Затверджували матеріали за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримання впродовж часу $t = 12,0 \pm 0,1$ год за температури $T = 293 \pm 2$ К, нагрівання зі швидкістю $v = 3$ К/хв до температури $T = 493 \pm 2$ К, витримання зразків при даній температурі впродовж часу $t = 2,0 \pm 0,05$ год, повільне охолодження до температури $T = 293 \pm 2$ К. З метою

стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували впродовж часу $t = 24$ год на повітрі за температури $T = 293 \pm 2$ К з наступним проведенням експериментальних випробувань.

Результати досліджень та їх обговорення. Згідно з результатами попередніх досліджень для формування полімерної матриці з підвищеними адгезійними властивостями необхідно вводити твердник ІЗО-МТГФА за оптимального вмісту, який становить $q = 50$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 при температурі зшивання – $T = 493$ К. Крім того, відомо [4], що оптимальний вміст твердника на основі перекису метилетилкетона у поліефірній смолі становить $q = 1 \dots 2$ мас.ч. (ГОСТ 22181-91). Виходячи з цього, при формуванні матриці на основі епоксидної та поліефірної смол з підвищеними адгезійними властивостями була встановлена наступна послідовність гідродинамічного суміщення та масова частка компонентів, яка схематично зображено на рис.1. Твердники до композиції додавали за визначеного вмісту та наперед заданої послідовності з розрахунку на концентрацію смол, які вони активують до взаємодії.

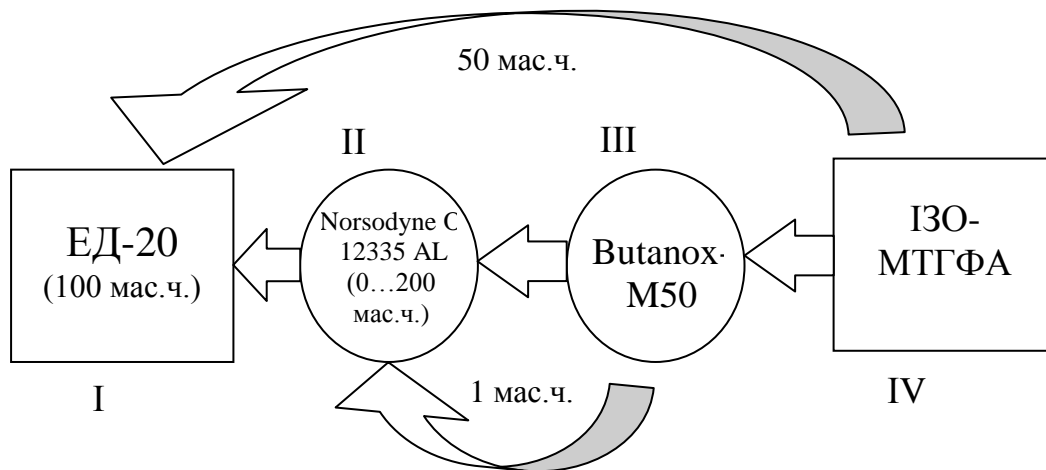


Рисунок 1. Послідовність етапів гідродинамічного суміщення та масова частка компонентів

На початковому етапі було досліджено адгезійні властивості та залишкові напруження у матриці за різного вмісту поліефірної смоли Norsodyne O 12335 AL у епоксидному олігомері ЕД-20 (рис. 2).

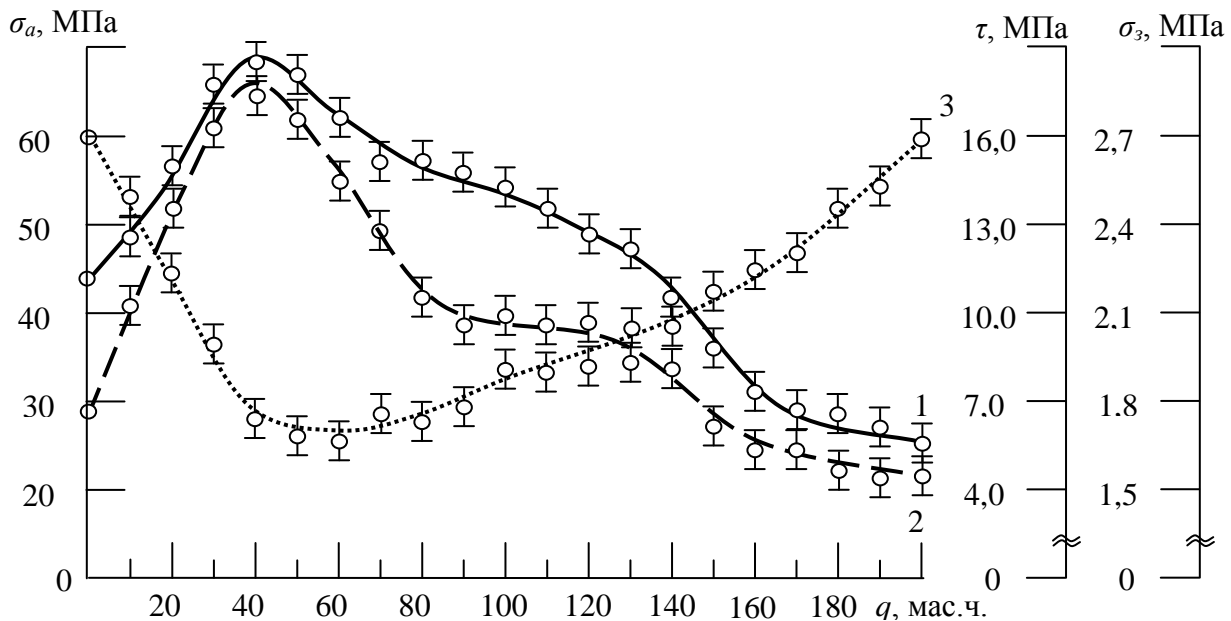


Рисунок 2. Залежність адгезійної міцності при відриві (σ_a), адгезійної міцності при зсуві (τ) та залишкових напружень (σ_z) у КМ на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 від вмісту поліефірної смоли Norsodyne O 12335 AL: 1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a); 2 – адгезійна міцність при зсуві (τ); 3 – залишкові напруження (σ_z).

Аналізуючи отримані результати дослідження можна констатувати, що при збільшенні вмісту смоли Norsodyne O 12335 AL у композиції значно підвищуються адгезійні властивості та зменшуються показники залишкових напружень у матриці. При цьому слід зазначити, що максимальні показники адгезійної міцності при відриві та зсуві має матеріал за вмісту поліефірної смоли у кількості $q = 40 \dots 60$ мас.ч. За такого наповнення адгезійна міцність при відриві зростає від $\sigma_a = 43,7$ МПа (матеріал на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 та твердника ІЗО-МТГФА без додавання поліефірної смоли) до $\sigma_a = 68,9$ МПа (при додаванні смоли Norsodyne O 12335 AL за вмісту $q = 40$ мас.ч.). Водночас адгезійна міцність при зсуві підвищується від $\tau = 6,9$ МПа до $\tau = 17,2$ МПа. Очевидно, що поліефірна смола разом із твердником Бутанокс-М50 вступають у взаємозв'язок з епоксидним зв'язувачем. На наш погляд, за такого поєднання інгредієнтів максимально активуються до взаємодії гліцидилові та епоксидні групи у композиції, внаслідок чого суттєво зростає гель-фракція у матриці, що зумовлює її підвищення адгезійних властивостей.

Додатково експериментально встановлено, що показники залишкових напружень матеріалу зменшуються за вмісту поліефірної смоли у діапазоні $q = 40 \dots 60$ мас.ч. від $\sigma_3 = 2,7$ МПа (для немодифікованої епоксидної смоли) до $\sigma_3 = 1,6$ МПа (рис. 2). Це підтверджує наведені вище результати дослідження адгезійних властивостей матеріалів і припущення стосовно того, що стехіометричне співвідношення досліджуваних компонентів знаходиться саме у вибраних межах. Надалі збільшення концентрації Norsodyne O 12335 AL призводить до збільшення залишкових напружень у матриці, що негативно впливає на властивості матеріалу та його передчасне руйнування при експлуатації.

Відомо, що при формуванні матеріалів з поліефірних смол у поєднанні з твердниками додатково використовують прискорювачі. Виходячи з цього на наступному етапі досліджували вплив кобальтового прискорювача за вмісту $q = 0,1$ мас.ч. на властивості розробленого матеріалу [5, 6]. Встановлено (табл. 1), що введення прискорювача у композиції призводить до зниження показників адгезійних властивостей та підвищення залишкових напружень у КМ. При цьому адгезійна міцність при відриві зменшується від $\sigma_a = 64,2 \dots 69,1$ МПа (без додавання прискорювача) до $\sigma_a = 34,4 \dots 48,7$ МПа. Адгезійна міцність при зсуві зменшується від $\tau = 15,3 \dots 18,4$ МПа до $\tau = 13,7 \dots 14,8$ МПа. Водночас залишкові напруження у матеріалі зростають від $\sigma_3 = 1,6 \dots 1,7$ МПа до $\sigma_3 = 2,2 \dots 2,5$ МПа. Очевидно, швидкість полімеризації поліефірної смоли Norsodyne O 12335 AL, зазначена виробником є достатньою і оптимальною для формування матеріалів з поліпшеними адгезійними властивостями. Додатковий вміст прискорювача, на нашу думку, пришвидшує перебіг процесів полімеризації груп, сегментів та макроланцюгів поліефірної смоли. Навпаки, надмірна кількість прискорювача запобігає рівномірному перебігу процесів фізичної взаємодії між активними групами епоксидної та поліефірної смол на початкових етапах зшивання. Це, у свою чергу, передбачає формування термодинамічно і кінетично невірноваженої системи після хімічної взаємодії на наступних етапах полімеризації системи, що зумовлює погіршення адгезійних властивостей матриці.

Таблиця 1.

Порівняльні властивості епоксиоліефірних матеріалів

Вміст поліефірної смоли у композиції	σ_a , МПа		τ , МПа		σ_3 , МПа	
	I	II	I	II	I	II
$q = 40$ мас.ч.	69,1	48,7	18,4	14,8	1,7	2,5
$q = 50$ мас.ч.	67,9	45,1	16,6	14,1	1,6	2,2
$q = 60$ мас.ч.	64,2	34,4	15,3	13,7	1,6	2,4

Примітка: I – матеріал без додавання прискорювача;

II – матеріал із додаванням прискорювача

Отже, на основі наведених вище результатів дослідження можна констатувати, що серед досліджуваних матеріалів максимальними показниками адгезійних властивостей і мінімальними залишковими напруженнями відзначається матеріал наступного складу:

- епоксидний олігомер марки ЕД-20 ($q = 100$ мас.ч.);
- поліефірна смола марки Norsodyne O 12335 AL ($q = 40 \dots 60$ мас.ч.);

- твердник ІЗО-МТГФА ($q = 50$ мас.ч.);
- та Butanox-M50 ($q = 1$ мас.ч.).

Висновки. На основі результатів експериментальних досліджень можна констатувати наступне.

1. Експериментально доведено, що для формування покриттів з поліпшеними адгезійними властивостями необхідно використовувати композицію наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 ($q = 100$ мас.ч.), поліефірна смола марки Norsodyne O 12335 AL ($q = 40 \dots 60$ мас.ч.), твердник Butanox-M50 ($q = 1$ мас.ч.) твердник ІЗО-МТГФА ($q = 50$ мас.ч.). За температури зшивання $T = 493$ К такий композитний матеріал відзначається наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 64,2 \dots 69,1$ МПа, адгезійна міцність при зсуві – $\tau = 15,3 \dots 18,4$ МПа, залишкові напруження – $\sigma_z = 1,6 \dots 1,7$ МПа.

2. Встановлено, що введення кобальтового прискорювача за вмісту ($q = 0,1$ мас.ч.) до розробленої композиції призводить до погіршення адгезійних властивостей матеріалу та підвищення показників залишкових напружень. У цьому випадку формується матеріал з наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 34,4 \dots 48,7$ МПа, адгезійна міцність при зсуві – $\tau = 13,7 \dots 14,8$ МПа, залишкові напруження – $\sigma_z = 2,2 \dots 2,5$ МПа.

Література

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / Кербер М. Л., Виноградов В. М., Головкин Г. С. и др.; под ред. Берлина А. А. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.

2. P.O. Maruschak, I.V. Konovalenko, V. Gliha, et al., "Physical regularities in cracking of nanocoating and the method for automated determination of crack network parameters" in: Book of Abstracts of the 19th Conf. on Materials and Technology (November 22-23, 2011, Slovenia, Portoroz) (2011) - P. 52.

3. Яновский Ю.Г., Никитина Е.А., Никитин С.М., Карнет Ю.Н. Композиты на основе полимерных матриц и углеродно-силикатных нанонаполнителей. Квантово-механическое исследование механических свойств, прогнозирование эффекта усиления // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2009. – Т.15. – №4. – С.66-89.

4. Стухляк П.Д., Букетов А.В., Панин С.В., Марущак П.О., Мороз К.М., Полтаранин М.А., Вухерер Т., Корниенко Л.А., Люкшин Б.А. Структурные уровни разрушения эпоксидных композитных материалов при ударном нагружении // Физическая мезомеханика. - 2014. - Т. 17. - № 2. - С. 65-83.

5. Тхір І.Г., Гуменецький Т.В. Фізико-хімія полімерів: Навч. посібник. – Львів: вид. нац. універ. «Львівська політехніка», 2005. – 240 с.

6. Яковенко Т. Т. Модифікація ненасиченої поліефірної смоли полімерними додатками / Т. Т. Яковенко, Т. Г. Бабаханова, І. В. Слімаковський // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – 2004. – № 516 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 178-181.

Стаття надійшла до редакції 12.09.2015.