

УДК 667.64:678.026

М.В. Браїло¹, С.В. Якущенко¹, І.П. Фесенко²¹Херсонська державна морська академія, Україна²Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України**ОПТИМІЗАЦІЯ ВМІСТУ ІНІЦІАТОРА У ПОЛІЕФІРНІЙ МАТРИЦІ ЗА ЇЇ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ**

Анотація. Досліджено фізико-механічні властивості композитних матеріалів на основі предприскореної поліефірної смоли марки ENYDYNE H 68372 TAE при додаванні різної концентрації ініціатора (твердника) Butanox-M50. Проаналізовано перебіг процесів зшивання поліефірної смоли ENYDYNE H 68372 TAE при зміні концентрації ініціатора у діапазоні $q = 0,5 \dots 5,0$ мас.ч. Експериментально встановлено, що максимальними показниками фізико-механічних властивостей характеризується матриця при додаванні $q = 1,5$ мас.ч. ініціатора Butanox-M50. Отриманий матеріал відзначається наступними показниками фізико-механічних властивостей: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_z = 29,4$ МПа, модуль пружності при згинанні – $E = 3,8$ ГПа, ударна в'язкість – $\alpha = 4,4$ кДж/м². Методом оптичної мікроскопії проаналізовано світлини зламу композитних матеріалів, результати яких корелюють із отриманими показниками фізико-механічних властивостей та підтверджують їх достовірність.

Ключові слова: полімер, композитний матеріал, поліефірна смола, ініціатор реакції (твердник), фізико-механічні властивості.

Рис. 2. Літ. 10

Н.В. Браїло¹, С.В. Якущенко¹, І.П. Фесенко²¹Херсонская государственная морская академия, Украина²Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины**ОПТИМИЗАЦИЯ СОДЕРЖАНИЯ ИНИЦИАТОРА В ПОЛИЭФИРНОЙ МАТРИЦЫ ПО ЕЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ**

Аннотация. Исследованы физико-механические свойства композитных материалов на основе предускоренной полиэфирной смолы марки ENYDYNE H 68372 TAE при добавлении разной концентрации инициатора (отвердителя) Butanox-M50. Проанализировано протекание процессов сшивки полиэфирной смолы ENYDYNE H 68372 TAE при изменении концентрации инициатора в диапазоне $q = 0,5 \dots 5,0$ масс.ч. Экспериментально установлено, что максимальными показателями физико-механических свойств отличается матрица при добавлении $q = 1,5$ мас.ч. инициатора Butanox-M50. Полученный материал отличается следующими показателями физико-механических свойств: разрушающие напряжения при изгибе – $\sigma_{изг} = 29,4$ МПа, модуль упругости при изгибе – $E = 3,8$ ГПа, ударная вязкость – $\alpha = 4,4$ кДж/м². Методом оптической микроскопии проанализированы фотографии излома композитных материалов, результаты которых коррелируют с полученными показателями физико-механических свойств и подтверждают их достоверность.

Ключевые слова: полимер, композитный материал, полиэфирная смола, инициатор реакции (отвердитель), физико-механические свойства.

M. Brailo¹, S. Yakushchenko¹, I. Fesenko²¹Kherson State Maritime Academy, Ukraine²V. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine, Ukraine**OPTIMIZATION OF INITIATOR IN THE POLYESTER MATRIX FROM ITS PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES**

Annotation. Physical and mechanical properties were investigated in the composite materials which are based on the pre-accelerated polyether resin ENYDYNE H 68372 TAE, with an addition of initiating agent (hardener) Butanox-M50 of different concentration. It was analyzed the progress of stitching processes of polyether resin ENYDYNE H 68372 TAE by changing the concentration of initiating agent in the range of $q = 0,5 \dots 5,0$ mas.fr. It was experimentally determined that matrix is characterized with its maximal rates of physical and mechanical properties when $q=1,5$ mas.fr. of initiating agent Butanox-M50 is added. Received material is marked by the following indicators of physical and mechanical properties: destructive tensions during the flexion - $\sigma_f = 29,4$ MPa, the modulus of elasticity during the flexion – $E = 3,8$ GPa, resilience – $\alpha = 4,4$ kJ/m². The photos of fracture of the composite materials were analyzed through the method of optical microscopy, the results correlate with the obtained indicators of physical and mechanical properties and confirm their authenticity.

Keywords: polymer, composite material, polyether resin, initiating agent (hardener), of physical and mechanical properties

Постановка проблеми. Полімерні композиційні матеріали (КМ), у тому числі на основі поліефірних смол, широко використовують як у вітчизняній, так і світовій промисловості, зокрема у машинобудуванні, автомобільній, гірничій, хімічній, легкій, харчовій та галузі медицини (протезування судин, штучні сухожилля, кришталіки очей і т.д.). Дані матеріали є лідируючими серед металів та сплавів, оскільки характеризуються високими показниками фізико-механічних, теплофізичних властивостей, підвищеною зносостійкістю при сухому терті та терті у агресивних

середовищах [1, 2]. Також поєднання вище наведених властивостей у одному матеріалі дозволяє використовувати полімери у суднобудуванні та військовому машинобудуванні. Водночас, при тривалій експлуатації деталей та механізмів, а також покриттів на основі полімерних композитів, відбувається їх зношування, що призводить до виходу з ладу. Одним із шляхів вирішення даної проблеми є створення КМ із наперед заданими підвищеними експлуатаційними характеристиками. Важливим при розробленні композитів є властивості матриці, на основі якої створений матеріал. Необхідні властивості полімерної основи досягають за рахунок додавання до неї пластифікатора, модифікатора та оптимізації технологічних умов формування. На першому етапі суттєвим є вибір компонентів для формування матриці з підвищеними експлуатаційними характеристиками, що є актуальною науково-технічною задачею сучасного матеріалознавства.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У роботах вчених П.Д. Стухляка [3], М.М. Братичака [4], О.І. Яцишина [5], Чунг До Диня [6], О.О. Сапронова [7] досліджено КМ на основі епоксидіанової смоли ЕД-20 (ГОСТ 10587-84) та твердника поліетиленполіаміну (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78). Водночас існує значна кількість смол різної природи, які відрізняються поліпшеною взаємодією з основою [1]. Одними із таких зв'язувачів є смоли на основі поліефірів. Однак, слід зазначити, що поліефірні смоли характеризуються поліпшеними фізико-механічними властивостями, а епоксидні – адгезійними. Для створення матеріалу із поліпшеними у комплексі фізико-механічними і адгезійними властивостями практично значущим і цікавим є поєднання даних смол у одній полімерній матриці. На сьогодні критичний вміст твердника ПЕПА у епоксидному олігомері ЕД-20 та їх технологічні режими формування широко досліджено і відомо [2-7]. Також відомі результати дослідження властивостей поліефірних смол різного призначення та рекомендації щодо їх використання. Водночас, одним із розповсюджених на території України серед поліефірних зв'язувачів є смола марки ENYDYNE H 68372 TAE та ініціатор реакції для поліефірів Butanox-M50. Їх взаємодія при технологічних формуваннях подібних з епоксидною смолою за різного вмісту даного твердника досліджено недостатньо. Тому перспективним і актуальним на початковому етапі є дослідження взаємодії наведених вище компонентів поліефірного зв'язувача за різного вмісту поліефірного ініціатора при встановлених технологічних умовах формування епоксидних смол. В подальшому дані дослідження дозволять створити епоксидно-поліефірний компаунд з поліпшеними у комплексі експлуатаційними характеристиками.

Мета роботи – встановити оптимальний вміст твердника Butanox-M50 у поліефірній смолі ENYDYNE H 68372 TAE за показниками фізико-механічних властивостей.

Матеріали та методика дослідження. Для формування матриці з покращеними фізико-механічними властивостями було використано наступні складові.

1. Як основний інгредієнт матриці вибрано ортофталеву дициклопентадієнову (DCPD) ненасичену передприскорену поліефірну смолу ENYDYNE H 68372 TAE, яка містить інгібітор для попередження миттєвої полімеризації (час гелеутворення $\tau = 20 \dots 24$ хв) [9]. Слід зазначити, що при реакції сополімеризації композиції ненасичених поліефірів з неграничними мономерними з'єднаннями в присутності ініціаторів виділяється значна кількість тепла, тому реакція є екзотермічною [1].

2. Ініціатор реакції для поліефірних смол – Бутанокс-M50 (Butanox-M50), що є перекисом метилетилкетону (МЕКП) і містить незначну кількість води та полярних з'єднань, порівняно з етиленгліколем [10].

3 метою виявлення оптимальної концентрації ініціатора реакції Butanox-M50 у ненасиченому поліефірі марки ENYDYNE H 68372 TAE проведено дослідження фізико-механічних властивостей матриці. Концентрацію ініціатора змінювали у межах: $q = 0,5 \dots 5,0$ мас.ч. на 100 мас.ч. ненасиченого поліефіру ENYDYNE H 68372 TAE.

У роботі досліджено наступні фізико-механічні властивості: модуль пружності та руйнівні напруження при згинанні, ударна в'язкість.

Руйнівні напруження і модуль пружності при згинанні визначали згідно ГОСТу 4648-71 і ГОСТу 9550-81 відповідно. Параметри зразків: довжина – $l = 120 \pm 2$ мм, ширина – $b = 15 \pm 0,5$ мм, висота – $h = 10 \pm 0,5$ мм.

Ударну в'язкість визначали за допомогою маятникового копра згідно методу Шарпі (ГОСТ 4647-80). Визначали робочий кут відхилення маятника після руйнування зразка при наперед заданому початковому куті підйому робочого тіла установки. Дослідження проводили за температури $T = 298 \pm 2$ К і відносній вологості $d = 50 \pm 5$ %. Використовували зразки з розміром: $l \times b \times h = (65 \times 12 \times 12) \pm 0,5$ мм.

Додатково досліджували структуру зламу КМ на металографічному мікроскопі моделі XJL - 17AT, який оснащений камерою Levenhuk C310 NG (3,2 Mega Pixels). Діапазон збільшення зображення від $\times 100$ до $\times 1600$ разів. У роботі зразки досліджували при збільшенні у $\times 400$ разів. Для обробки цифрових зображень використовували програмне забезпечення «Levenhuk TourView».

Затверджували матеріали за наступним режимом: формування зразків та їх витримування 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 $T = 393 \pm 2$ К, витримування зразків при заданій 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. Відомо [1], що для тверднення ненасиченої полієфірної смоли необхідно вводити ініціатор, який містить вільні радикали та ініціює ланцюгову реакцію полімеризації. Попередньо було встановлено [8], що оптимальна концентрація ініціатора Butanox-M50 у літєвій полієфірній смоли Norsodyne O 12335 AL становить $q = 1$ мас.ч. на 100 мас.ч. Тому на початковому етапі досліджували вплив вмісту твердника Butanox-M50 у полієфірній смоли марки ENYDYNE H 68372 TAE для створення полімерної матриці з покращеними фізико-механічними властивостями.

На першому етапі досліджували модуль пружності, руйнівні напруження при згинанні та ударну в'язкість матеріалів на основі полієфірної смоли ENYDYNE H 68372 TAE (рис. 1).

Аналізуючи отримані результати досліджень, можна констатувати, що максимальними показниками модуля пружності, руйнівних напружень та ударної в'язкості характеризується матриця, зшита твердником за вмісту $q = 1,5$ мас.ч. Слід відмітити тенденцію поступового збільшення показників фізико-механічних властивостей матриці при введенні ініціатора у полієфірний зв'язувач. При цьому показники руйнівних напружень при згинанні підвищуються від $\sigma_{3z} = 25,4$ МПа до $\sigma_{3z} = 29,4$ МПа (рис. 1, крива 1), модуль пружності при згинанні – від $E = 3,1$ ГПа до $E = 3,8$ ГПа (рис. 1, крива 2), ударна в'язкість – від $\alpha = 1,9$ кДж/м² до $\alpha = 4,4$ кДж/м² (рис. 1, крива 3).

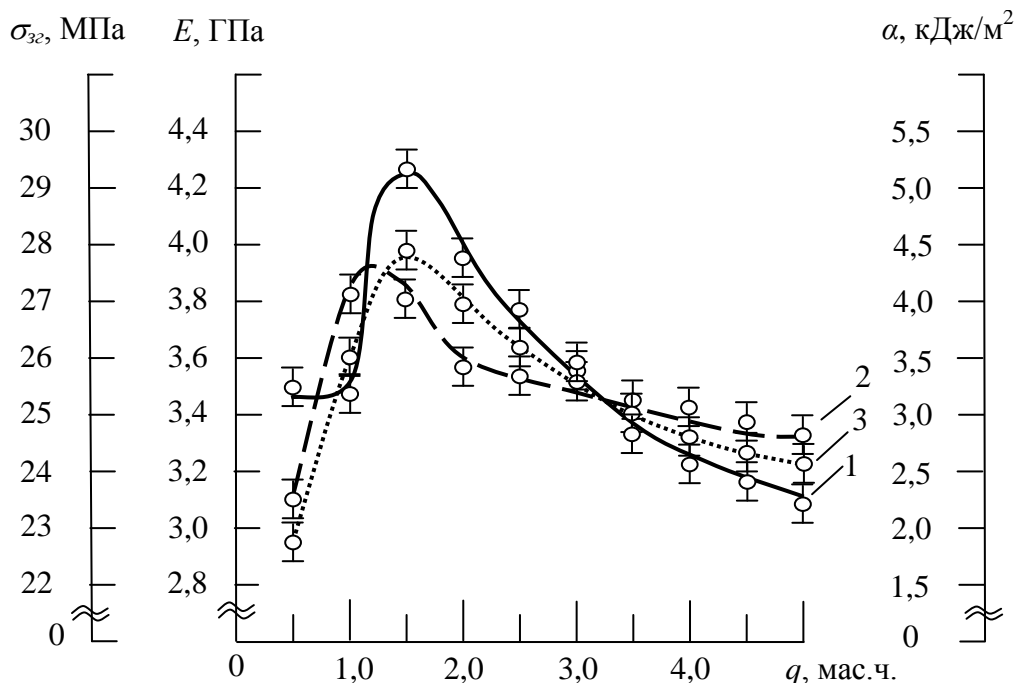


Рис. 1.- Залежність фізико-механічних властивостей полієфірної матриці від вмісту твердника:

1 – руйнівні напруження при згинанні (σ_{3z}); 2 – модуль пружності при згинанні (E); 3 – ударна в'язкість (α)

Зазначимо, що показники ударної в'язкості та модуля пружності при згинанні за вмісту ініціатора $q = 0,5$ мас.ч. становлять $\alpha = 1,9$ кДж/м² та $E = 3,1$ ГПа відповідно. Дані показники

свідчать про недостатнє зшивання матриці за даної концентрації твердника. Очевидно що додавання ініціатора Butanox-M50 $q = 0,5$ мас.ч. забезпечує активацію вільних радикалів у композиції, однак не забезпечує повного їх зшивання. Значна кількість вільних радикалів призводить до погіршення показників властивостей матеріалу. Проаналізовано, що час гелеутворення при цьому збільшується до $\tau = 30...35$ хв і виділеного тепла недостатньо, щоб ініціювати реакцію полімеризації у всьому об'ємі матриці. Це суттєво впливає на процеси її формування.

Експериментально встановлено, що при подальшому збільшенні вмісту ініціатора до $q = 2,0...5,0$ мас.ч. у полієфірній матриці спостерігали зниження показників фізико-механічних властивостей матеріалу, які становлять: руйнівні напруження – $\sigma_{32} = 23,4...29,4$ МПа, модуль пружності – $E = 3,3...3,8$ ГПа, ударна в'язкість – $\alpha = 2,5...4,4$ кДж/м². На нашу думку зниження показників властивостей безпосередньо пов'язано з часом гелеутворення, який значно зменшився ($\tau = 10...15$ хв). Час гелеутворення є важливим при формуванні матеріалів, який залежить від: 1) часу, затраченого на механічне суміщення з ініціатором; 2) часу заливання композиції у необхідну для тверднення форму до початку реакції термічної полімеризації. При збільшенні концентрації ініціатора до $q = 5,0$ мас.ч. спостерігали інтенсивне виділення тепла, яке призвело до неконтрольованого різкого підвищення температури. Даний ефект призводить до миттєвого гелеутворення у матеріалі та скачкоподібного підвищення температури. Тому фізико-механічні властивості досліджуваного матеріалу значно погіршилися і становлять: руйнівні напруження – $\sigma_{32} = 23,4$ МПа, модуль пружності – $E = 3,3$ ГПа, ударна в'язкість – $\alpha = 2,5$ кДж/м².

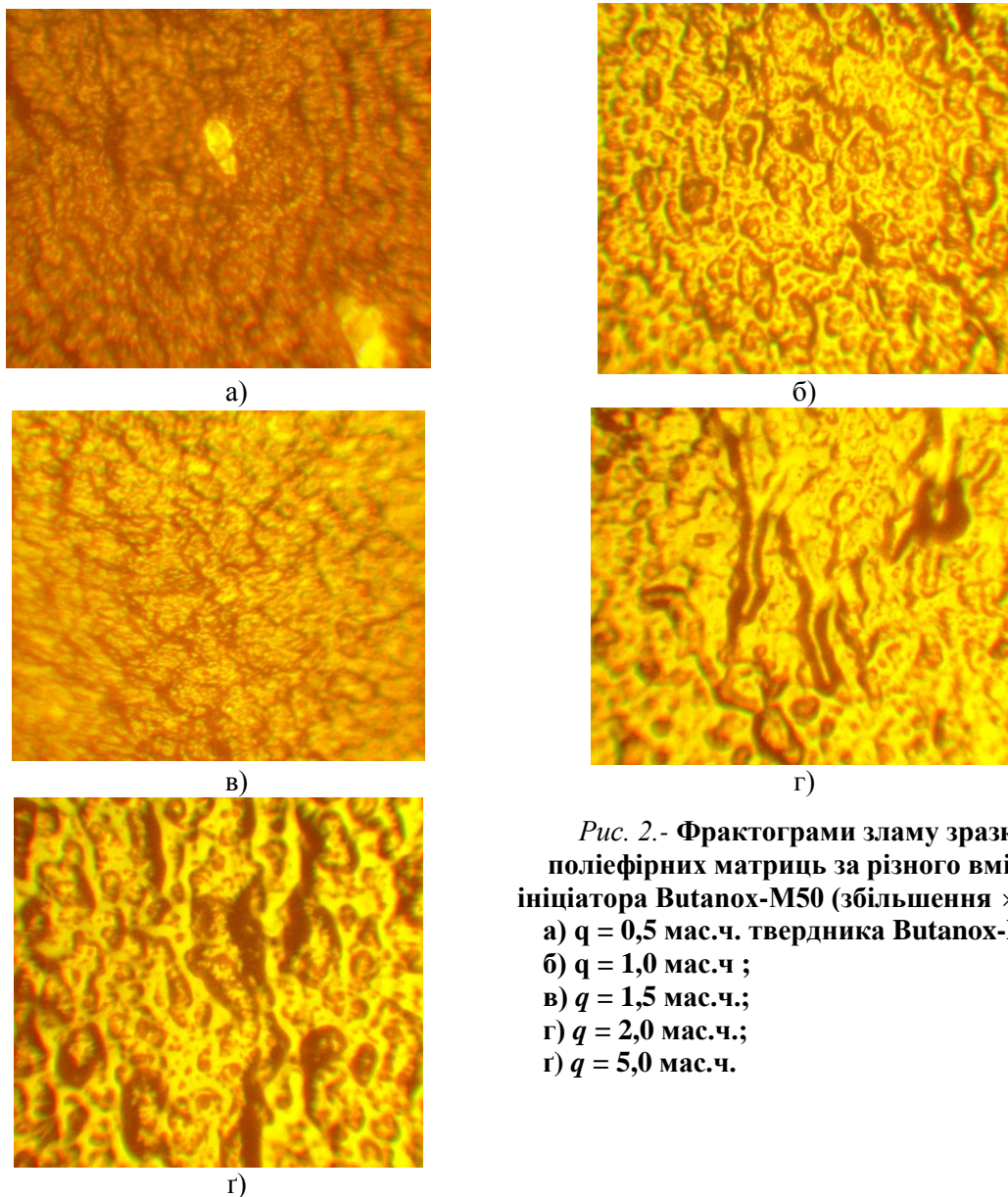


Рис. 2.- Фрактограми зламу зразків з полієфірних матриць за різного вмісту ініціатора Butanox-M50 (збільшення $\times 400$):
 а) $q = 0,5$ мас.ч. твердника Butanox-M50;
 б) $q = 1,0$ мас.ч ;
 в) $q = 1,5$ мас.ч.;
 г) $q = 2,0$ мас.ч.;
 е) $q = 5,0$ мас.ч.

Отримані результати фізико-механічних досліджень підтверджено методом оптичної мікроскопії. На рис. 2 наведені фрактограми зламу матриць за різних концентрацій ініціатора ($q = 0,5 \dots 5,0$ мас.ч.). Аналізуючи поверхню КМ в області руйнування за вмісту твердника $q = 0,5$ мас.ч. (рис. 2, а) дозволяє стверджувати, що поверхня зламу є неоднорідною, наявні осередки вкраплень. Дані включення є підтвердженням гіпотези про неповний перебіг реакції розпаду молекул полієфіру на вільні радикали, що вказує на недостатність зшивання матриці. Водночас хаотичність ліній сколювання на поверхні зразка, зшитого твердником за вмісту $q = 1,0$ мас.ч., характеризує підвищення напруженого стану матеріалу, що може виникнути за рахунок збільшення кількості вільних радикалів, які не вступили в реакцію полімеризації із-за недостатнього вмісту ініціатора (рис. 2, б). Аналізуючи фрактограми зламу зразка за концентрації твердника $q = 1,5$ мас.ч. (рис. 2, в) дозволив виявити рівномірне поширення тріщин та відсутність ліній сколювання, що опосередковано свідчить про незначну величину залишкових напружень у матриці. Аналіз структури поверхні зразків на фрактограмах зламів матриць (рис. 2, г, ґ), підтверджує результати випробувань щодо погіршення фізико-механічних властивостей при збільшенні концентрації твердника до $q = 2,0 \dots 5,0$ мас.ч. Яскраво виражені осередки глобулярного характеру хаотичного вигляду, які, очевидно виникають внаслідок зменшення часу гелеутворення матеріалів. Даний ефект збільшує швидкість полімеризації КМ внаслідок неконтрольованого саморозігріву композиції, що призводить до утворення у матриці значних залишкових напружень.

Отже, враховуючи зменшення властивостей фізико-механічних показників при надмірній кількості ініціатора Butanox-M50, зменшення часу гелеутворення, утворення значних залишкових напружень у матеріалі можна констатувати про недоцільність його використання у великих кількостях. Експериментально доведено, що оптимальна концентрація твердника у полієфірному зв'язувачі становить $q = 1,5$ мас.ч.

Висновки. Відповідно результатів експериментальних досліджень встановлено, що **максимальні показники фізико-механічних властивостей серед досліджуваних матеріалів отримали при формуванні матриці на основі полієфірної смоли ENYDYNE H 68372 TAE (100 мас.ч.), зшитої твердником Butanox-M50 ($q = 1,5$ мас.ч.).** Така матриця відзначається наступними властивостями: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{z_2} = 29,4$ МПа, модуль пружності при згинанні – $E = 3,8$ ГПа, ударна в'язкість – $\alpha = 4,4$ кДж/м². Експериментально встановлено недоцільність збільшення концентрації ініціатора понад $q = 2,0$ мас.ч., позаяк у цьому випадку спостерігали неконтрольований саморозігрів композиції, який призводить до пришвидшення процесу полімеризації та формування матеріалу зі значними залишковими напруженнями.

Список використаної літератури:

1. Справочник по композиционным материалам: В 2-х кн. Кн. 1. / под ред. Дж. Любина, пер. с англ. А.Б. Геллера, М.М. Гельмонта; под ред. Б.Э. Геллера. – М. : Машиностроение, 1988. – 448 с.
2. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: Учебное пособие / [Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др.]; под общ. ред. А.А. Берлина. – М: Профессия, 2008. – 557 с.
3. Стухляк П.Д. Эпоксидные композиты для защитных покрытий. – Тернопіль: Збруч, 1994. – 177 с.
4. Братичак М.М. Хімічна модифікація епоксидного олігомеру ЕД-20 1,4-бутандіолом / М.М. Братичак, О.П. Івашків, О.Т. Астахова // Доповіді Національної академії наук України. — 2014. — № 8. — С. 97–102.
5. Яцишин О. І. Вивчення структурування епоксидної смоли ЕД-20 у присутності реакційноздатних олігомерів / О. І. Яцишин, Т. І. Червінський, М. М. Братичак // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – 2012. – № 726 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 467–471.
6. До Динь, Чунг. Изучения влияния отвердителя на свойства и процесс отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20 / Чунг, До Динь, Тхе Ву, Хоанг, В.С. Осипчук, С.А. Смирнова, И.Ю. Горбунова // Пластические массы, 2010. – №10. – С.53–55.
7. Сапронов О.О. Підвищення антикорозійних характеристик деталей суднових енергетичних установок за рахунок використання епоксикомпозитних покриттів [Електронний ресурс] / О.О. Сапронов // Наукові нотатки . – 2014. – Вип. 47. – С. 176–181.
8. Браїло М.В. Розроблення епоксиполієфірної матриці з поліпшеними адгезійними властивостями для підвищення надійності експлуатації деталей суднових енергетичних установок / М.В. Браїло // Науковий вісник Херсонської державної морської академії. – 2015. – № 2 (13). – С. 174–179.
9. Technical data sheet. ENYDYNE H 68372 TAE. Unsaturated polyester resin [Електронний ресурс]. – 2015. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.ccpcomposites.eu/images/polynt/tds/2015/H%2068372%20TAE%20-%20GB.pdf>.
10. Юкельсон И. И. Технология основного органического синтеза / И. И. Юкельсон. – М.: Химия, 1968. – 848 с.

Стаття надійшла до редакції 13.03.2017