

та інших типів в'язальних машин.

Литература

1. Хомяк О.Н., Пипа Б.Ф. Повышение эффективности работы вязальных машин.– М.: Легпромиздат, 1990, 208 с.
2. Хомяк О.М. Динаміка плосков'язальних машин та автоматів. – К: КНУТД, 2008. – 250 с.
3. Присяжнюк П.А. Наладка и эксплуатация плосковязальных трикотажных машин.– К.: Техніка, 1983, 136 с.
4. Шляхова Э.Н., Иванов Н.А., Исопенко Р.Н. Новое оборудование перчаточного производства.–Л.: Легкая индустрия, 1978, 96с.
5. Автомат перчаточный марки ПА–8–33. Техническое описание и инструкция по эксплуатации.– Черновцы: 1987, 89 с.
6. Кожевников С.Н. Динамика нестационарных процессов в машинах. – К.: Наукова думка, 1986. – 288 с.

Рецензія/Peer review : 19.9.2015 р.

Надрукована/Printed :2.11.2015 р.
Рецензент: д.т.н., проф. А.С. Зенкін

УДК 667.64:678.026

А.В. БУКЕТОВ, А.В. АКИМОВ, Д.А. ЗИНЧЕНКО
Херсонская государственная морская академия

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДИАНОВОЙ СМОЛЫ, ОТВЕРЖДЕННОЙ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОМ, С ДОБАВЛЕНИЕМ ПЛАСТИФИКАТОРА–АНТИПИРЕНА ТРИХЛОРЭТИЛФОСФАТА

В работе было проведено исследование физико-механических свойств эпоксидиановой смолы, отверждаемой полиэтиленполиамином с добавлением пластификатора трихлорэтилфосфата, который является антипиреном и позволяет обеспечить снижение горючести полученного композиционного материала. В результате анализа полученных данных выбрана оптимальная концентрация пластификатора и температура, при которой происходит шивание материалов с улучшенными физико-механическими свойствами и пониженной горючестью.

Ключевые слова: эпоксидный композит, полимер, полиэтиленполиамин, трихлорэтилфосфат, физико-механические свойства.

A.V. BUKETOV, A.V. AKIMOV, D.A. ZINCHENKO
Kherson state maritime academy

STUDY PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON EPOXY RESIN SOLIDIFICATION WITH POLIETILENPOLIAMIN THE ADDITION OF PLASTICIZER-ANTIPYRENE TRICHLOROETHYL PHOSPHATE

Abstract – The aim of the research – to obtain thermosetting epoxy resin ED-20 is a low viscosity at a controlled rate of curing, the polymerization can form a structure providing improved physical and mechanical properties of materials and the transition to class nonflammable. Creation of polymer materials with reduced flammability and improved physical and mechanical properties (resilience, elastic modulus and flexural strength) that are used to protect mechanical and power equipment is the most time consuming and problematic task. It's not just search for the best flame retardant for the material and reducing its flammability, as well as the preservation and improvement of the whole complex of properties of the polymer.

Thus, an analysis of the data selected optimum concentration of the plasticizer and the temperature at which the crosslinking material with improved physical and mechanical properties and reduced flammability

Keywords: epoxy composite polimer, polyethylene polyamide, trichloroethyl phosphate, physical and mechanical properties.

Постановка проблемы

К наиболее широко применяемым терморезактивным связующим относятся эпоксидные полимеры. Такие материалы имеют сложную трехмерную молекулярную структуру, которая обеспечивает полимеру высокую жесткость, хорошую теплостойкость и стойкость к действию агрессивных сред. Между тем, как полимеры, имеющие сетчатую структуру, они характеризуются невысокой ударной устойчивостью и низким сопротивлением к трещинообразованию [1, 2]. Основными недостатками эпоксидных полимеров являются легкая воспламеняемость и жесткость полимерной цепи, обуславливающая низкие устойчивости к статическому и динамическому изгибу [2, 3].

Для снижения пожарной опасности помимо активных средств предупреждения и защиты от развития очага пожара, в конструции должна использоваться пассивная защита, затрудняющая возникновение и предотвращающая развитие очага пожара, т.е. должны применяться материалы, имеющие низкую пожарную опасность [4, 5]. Таким образом, создание полимерных материалов с пониженной

горючестью и повышенными физико-механическими свойствами, которые применяются для защиты механического и энергетического оборудования, представляет собой весьма актуальную задачу. Это не только поиск оптимального замедлителя горения для конкретного материала и снижение его горючести, а также сохранение и улучшение всего комплекса свойств полимера.

Анализ последних исследований и публикаций

На сегодня широко и эффективно используют композиционные материалы (КМ) на основе эпоксиановой смолы ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) и отвердителя полиэтиленполиамины ПЭПА (ТУ 6-05-241-202-78) [2, 4]. Предварительно установлено, что оптимальным содержанием отвердителя ПЭПА для отверждения ЭД-20 является 10 масс.ч. отвердителя на 100 масс.ч. эпоксиановой смолы [6, 7].

Использование оксидных смол в различных отраслях техники в качестве клеев, огне- и коррозионностойких покрытий, компаундов и связующих в производстве композиционных материалов предопределяет поиск новых модифицирующих добавок для обеспечения оксидным композитам пониженной горючести и высоких деформационно-прочностных свойств, удовлетворяющих требованиям большинства отраслей промышленности [2]. Снижение воспламеняемости и горючести полимеров и создание пожаробезопасных материалов для элементов энергетического оборудования – актуальная проблема, требующая неотложного решения.

Для снижения горючести оксидных полимеров, относящихся к классу карбонизирующихся материалов, в качестве замедлителей горения эффективнее использовать фосфорсодержащие соединения, инициирующие процессы карбонизации. Как показал проведенный анализ, для решения поставленной проблемы в качестве модифицирующих добавок можно использовать пластификатор-антипирен трихлорэтилфосфат (ТХЭФ), одновременно пластифицирующий оксидную матрицу и снижающий ее горючесть. В качестве отвердителя оксидного олигомера применялся полиэтиленполиамин (ПЭПА).

В связи с этим применение ТХЭФ, содержащего в своем составе ингибиторы горения, такие как фосфор Р и хлор Сl, оказывает влияние на процессы структурирования полимера при воздействии на него повышенных температур, что позволяет нивелировать недостатки оксидных полимеров – их легкую воспламеняемость и высокую горючесть.

Легкая воспламеняемость оксидных смол обусловлена тем, что продуктами деструкции отвержденной оксидной смолы являются летучие продукты, которые содержат значительное количество горючих соединений (ацетон, оксид углерода, ацетальдегид, формальдегид). Вместе с тем, при воздействии повышенных температур при пиролизе оксидных смол формируется карбонизированный остаток. Его образование является результатом того, что оксидные олигомеры, отвержденные аминами, при воздействии температур склонны к дегидратации, вследствие отрыва атома водорода от ароматического и алифатического звеньев цепи, с последующей конденсацией углеродных остатков и образованием квазиграфитовой структуры [4].

Поэтому весьма эффективным методом снижения горючести является использование замедлителей горения (ЗГ), оказывающих влияние на процессы структурирования полимера при воздействии на него повышенных температур. Применение соединений, которые катализируют пиролитические процессы, способствующие коксообразованию, также обеспечивает снижение загрязнения окружающей среды. К таким соединениям для оксидных смол относятся фосфорсодержащие ЗГ [2], в том числе трихлорэтилфосфат (ТХЭФ), который одновременно с влиянием на процессы при пиролизе и горении, изменяют технологические и эксплуатационные свойства композитов, оказывая пластифицирующее действие.

Пластификация сетчатых полимеров является одним из методов их модификации. Химическое строение, структура и физическое состояние пластификатора влияет на механизм пластификации полимера и его эффективность.

Наличие в ТХЭФ ингибитора горения – фосфора Р, может способствовать структурированию оксидного полимера и увеличивает коксообразование. Пиролиз ТХЭФ происходит в температурном интервале, близком к температуре разложения оксидного полимера, что обеспечивает влияние продуктов их разложения на деструкцию оксидной композиции, вследствие чего они становятся эффективными антипиренами для оксидного полимера [4].

Выбор пластификатора проводили по показателю устойчивости к динамическому изгибу (ударной вязкости), как наиболее отражающему влияние пластификатора на эластические свойства композиции и по показателю, характеризующему пожароопасность полимеров – кислородному индексу (КИ). КИ для эпоксиановой смолы ЭД-20 составляет 19 % об.

По данным критериям выбора рациональным является содержание пластификатора в количестве 10...40 масс.ч., так как при этом достигаются более высокие показатели ударной вязкости, КИ, что обеспечивает переход материалов в класс трудногораемых. При содержании в КМ 100 масс. ч. ЭД-20 и увеличении содержания ТХЭФ в композиции от 10 до 40 масс.ч., КИ возрастает от 21 до 27 % об [2, 3].

При дальнейшем увеличении содержания пластификатора будет снижаться ударная вязкость и происходить миграция пластификатора на поверхность отвержденного образца.

Известно [8], что одним из важных направлений улучшения межфазового взаимодействия при структурообразовании КМ и, как следствие, повышения их физико-механических и эксплуатационных характеристик является предварительная обработка ингредиентов композитов внешними энергетическими

полями. В этом плане перспективным является использование ультразвуковой обработки (УЗО) эпоксидных композиций до введения отвердителя, что обеспечивает активацию процессов структурообразования [9, 10].

Кавитационные процессы, которые происходят в композиции при УЗО, приводят к активации эпоксидных макромолекул и дополнительному снижению вязкости системы. При этом происходит равномерное распределение по объему вводимого в ЭД-20 пластификатора ТХЭФ (за счет диспергирования), а также образование свободных радикалов (за счет кавитационных процессов).

Цель работы

Целью работы является получение реактопластов на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 низкой вязкости с регулируемой скоростью отверждения, способных при полимеризации формировать структуру, обеспечивающую улучшенные физико-механические свойства и переход материалов в класс трудногораемых.

Материалы для исследования

Исследованы составы на основе эпоксидной диановой смолы марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-93) (рис. 1) с молекулярной массой 360...470, содержащей 21,5 % эпоксидных групп [11]. В качестве отвердителя эпоксидного олигомера применяли отвердитель аминного типа – полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ 6-02-594-85) (рис. 2), способный формировать трехмерную сетчатую структуру в отсутствии нагрева. Химическая формула ПЭПА – $H_2N(CH_2CH_2NH)_nH$, где $n = 1...4$, динамическая вязкость – 0,9 Па·с.

В качестве пластификатора применяли трихлорэтилфосфат (ТХЭФ) (ТУ 6-05-1611-78). Молекулярная масса ТХЭФ – 285,49; внешний вид – низковязкая прозрачная маслянистая жидкость; химическая формула – $C_6H_{12}Cl_3O_4P$ (рис. 3).

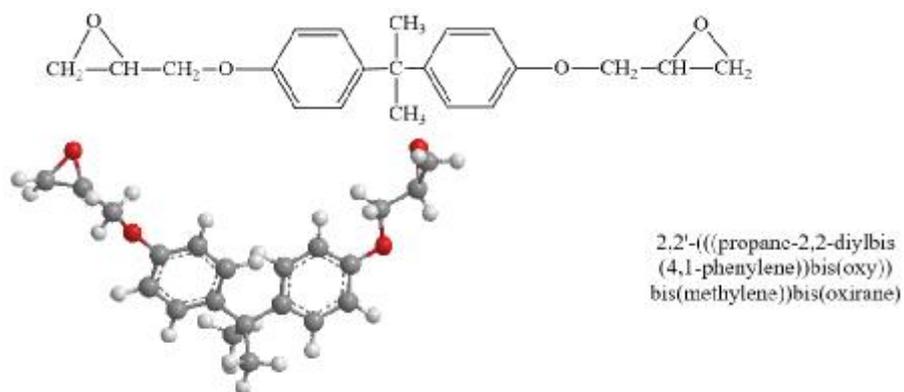


Рис. 1. Оптимизированная структура модели фрагмента эпоксидиановой смолы ЭД-20

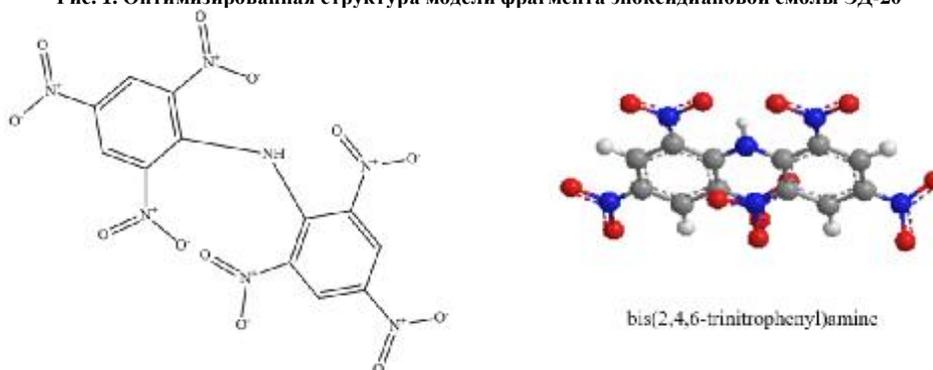


Рис. 2. Оптимизированная структура модели фрагмента отвердителя ПЭПА



Рис. 3. Оптимизированная структура модели фрагмента пластификатора ТХЭФ

ТХЭФ – трис-(2-монохлорэтил)фосфат – полный эфир ортофосфорной кислоты и этиленхлоргидрина; эффективный антипирен, значительно улучшающий противопожарные свойства материалов. ТХЭФ образует однородную физическую смесь с полимерами и не вступает с ними в химическую реакцию, что усиливает огнезащитный эффект. ТХЭФ хороший пластификатор, присутствие атомов хлора в составе трихлорэтилфосфата не уменьшает его совместимость с полимерами. При введении в

композицію ТХЭФ получают самозатухающийся материал, горение которого быстро прекращается после нивелирования действия открытого пламени.

Технология формирования КМ и методы исследования

Эпоксидное связующее формируют по следующей технологии: дозирование компонентов, гидродинамическое совмещение пластификатора и эпоксидной диановой смолы ЭД-20 до получения однородной смеси и последующего полного растворения добавки в течение времени $\tau = 2 \pm 0,1$ мин при комнатной температуре $T = 298 \pm 2$ К, ультразвуковая обработка продолжительностью $\tau = 2 \pm 0,1$ мин, введение отвердителя ПЭПА и гидродинамическое совмещение компонентов в течение времени $\tau = 2 \pm 0,1$ мин, отверждение композиции. Отверждение КМ проводили по экспериментально установленному режиму: формирование образцов и их выдержка в течение $\tau = 12,0 \pm 0,1$ ч при температуре $T = 298 \pm 2$ К, нагрев со скоростью $v = 3$ К/мин до выбранных температур сшивания $T = (373; 393; 413; 433; 453) \pm 2$ К, выдержка образцов при данной температуре в течение времени $t = 2,0 \pm 0,05$ ч, медленное охлаждение до температуры $T = 298 \pm 2$ К. С целью стабилизации структурных процессов в матрице образцы выдерживали в течение времени $t = 24$ ч на воздухе при температуре $T = 298 \pm 2$ К с последующим проведением экспериментальных исследований.

Разрушающие напряжения и модуль упругости при изгибе определяли в соответствии с ГОСТ 4648-71 и ГОСТ 9550-81 соответственно. Параметры образцов: длина $l = 120 \pm 2$ мм, ширина $b = 15 \pm 0,5$ мм, высота $h = 10 \pm 0,5$ мм.

Ударную вязкость определял по методу Шарпи в соответствии с ГОСТ 4647-80 на маятниковом копре МК-30 при температуре $T = 298 \pm 2$ К и относительной влажности $d = 50 \pm 5$ %. Использовали образцы размером $(63,5 \times 12,7 \times 12,7) \pm 0,5$ мм.

Отклонение значений при исследованиях показателей физико-механических свойств КМ составляло 4...6 % от номинального.

Результаты исследований и их обсуждения

При формировании матрицы с повышенными физико-механическими свойствами была установлена следующая последовательность гидродинамического совмещения и массовый состав компонентов, которая схематически изображена на рис. 4. Сначала проводили гидродинамическое совмещение эпоксидного олигомера 100 масс.ч. ЭД-20 с пластификатором ТХЭФ (10, 20, 30 и 40 масс.ч.), затем их УЗО, после чего в полученный состав вводили отвердитель ПЭПА из расчета на концентрацию ЭД-20, а именно 10 масс.ч. Полученные в результате гидродинамического смешения композиции выдерживали в течение времени $\tau = 12$ ч при комнатной температуре, после чего сшивали в термическом шкафу при наперед заданных температурах (в течение времени $\tau = 2$ ч). После этого полученные образцы выдерживали $\tau = 24$ ч при комнатной температуре, затем проводили исследование физико-механических свойств разработанных материалов.

Результаты предварительного исследования адгезионных свойств исследуемых композитов показали, что оптимальные их значение наблюдали при температурах сшивания $T = 393$ и $T = 413$ К.

На первом этапе проводили экспериментальные исследования физико-механических свойств, а именно: ударной вязкости (W , кДж/м²), модуля упругости (E , ГПа) и разрушающих напряжений (σ_{32}) при изгибе для определения оптимального содержания пластификатора ТХЭФ в матрице на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, отверждаемой ПЭПА при указанных температурах сшивания. Результаты проведенных исследований приведены на рис. 5 и 6.

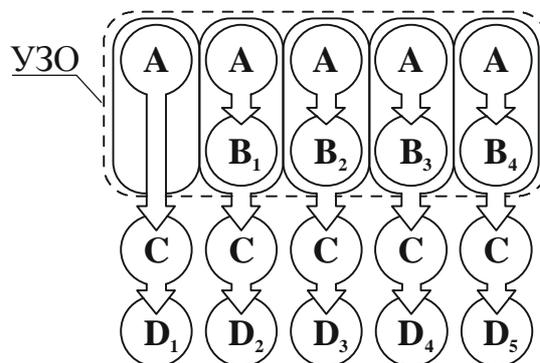


Рис. 4. Последовательность этапов гидродинамического совмещения и массовая часть компонентов: А – 100 масс.ч. ЭД-20; В₁, В₂, В₃, В₄ – 10, 20, 30, 40 масс.ч. ТХЭФ соответственно; С – 10 масс.ч. ПЭПА; D₁, D₂, D₃, D₄, D₅ – полученные в результате гидродинамического смешения композиции; УЗО – ультразвуковая обработка.

Установлено, что разрушающее напряжение при изгибе для эпоксидной матрицы с температурой сшивания $T = 393$ К составляет $\sigma_{изг} = 48,2$ МПа (рис. 5, кривая 3). При введении пластификатора ТХЭФ в количестве $q = 20...30$ масс.ч. наблюдаются максимальные значения $\sigma_{изг max} = 52,2...54,1$ МПа, а при концентрации пластификатора $q = 40$ масс.ч. значение разрушающих напряжений резко уменьшаются до

$\sigma_{\text{изг}} = 38,3$ МПа. Увеличение концентрации вводимого пластификатора ведет к увеличению количества активных центров, которые способны взаимодействовать с активными группами эпоксидного олигомера. Этим можно объяснить повышение показателя разрушающих напряжений при изгибе КМ. Следовательно, механизм повышения разрушающих напряжений при изгибе состоит в следующем. Содержание вводимого пластификатора ТХЭФ ($q = 20 \dots 30$ масс.ч.) обеспечивает условия для формирования материала со значительной плотностью пространственной сетки. Под воздействием нагрузки, макромолекулы, входящие в состав сверхмолекулярных образований, изменяют свою форму (происходит скручивание, удлинение, растяжение и др.). Таким образом, за счет гибкости полимерного звена, обеспечивается высокая упругость КМ в целом. Благодаря этому материал характеризуется способностью сопротивляться деформированию под действием нагрузок.

Параллельно проводили исследование модуля упругости при изгибе от содержания вводимого пластификатора при температуре сшивания 393 К (рис. 5, кривая 2). Как показал проведенный эксперимент, модуль упругости при изгибе эпоксидной матрицы составил $E = 2,9$ ГПа. Далее при введении пластификатора модуль упругости при изгибе увеличивается и его максимальное значение $E_{\text{max}} = 3,5 \dots 3,6$ ГПа наблюдается в интервале концентраций вводимого пластификатора $q = 10 \dots 20$ масс.ч. Последующее увеличение количества вводимого пластификатора ($q = 30 \dots 40$ масс.ч.) приводит к снижению модуля упругости при изгибе материалов до значений $E = 2,5 \dots 3,3$ ГПа. Причем это хорошо согласуется с полученными данными зависимости разрушающих напряжений при изгибе от концентрации пластификатора (рис. 5, кривая 3).

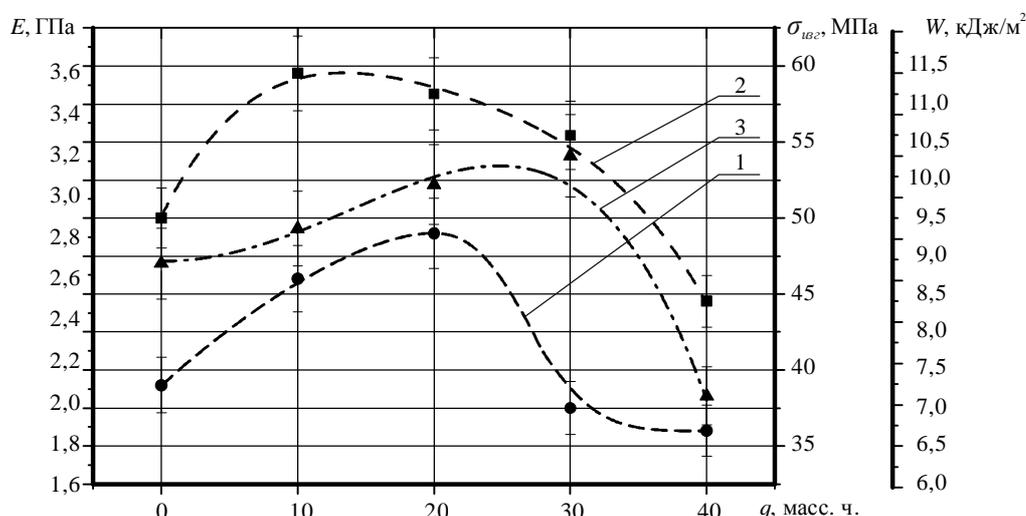


Рис. 5. Зависимость ударной вязкости W (1), модуля упругости при изгибе E (2) и разрушающих напряжений при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ (3) от содержания пластификатора ТХЭФ в композиции при температуре сшивания $T = 393$ К

С целью подтверждения приведенных выше результатов исследований физико-механических показателей (разрушающих напряжений и модуля упругости при изгибе) при температуре сшивания $T = 393$ К исследовали ударную вязкость эпоксикомпозитов с различным содержанием пластификатора ТХЭФ (рис. 5, кривая 1). Экспериментально установлено, что при содержании пластификатора $q = 10 \dots 20$ масс.ч. ударная вязкость возрастает относительно исходной матрицы ($W = 7,3$ кДж/м²) и составляет $W_{\text{max}} = 8,7 \dots 9,3$ кДж/м² соответственно, что составляет максимум и согласуется с полученными результатами исследования модуля упругости при изгибе и свидетельствует об интенсификации процессов сшивания при данных концентрациях добавки. Последующее увеличение концентрации пластификатора до $q = 30 \dots 40$ масс.ч. приводит к снижению ударной вязкости до значений $W = 6,7 \dots 7,0$ кДж/м² соответственно, что свидетельствует о перенасыщении эпоксикомпозитов пластификатором, а также об увеличении золь-фракции в них. В свою очередь это обуславливает интенсивное трещинообразование в материалах во время удара, что приводит к снижению показателей их ударной вязкости.

При исследовании разрушающих напряжений при изгибе для КМ, сшитых при температуре $T = 413$ К, установлено, что они составляют для эпоксидной матрицы $\sigma_{\text{изг}} = 63,4$ МПа (рис. 6, кривая 3), что на $\Delta\sigma_{\text{изг}} = 15,2$ МПа выше, чем аналогичное значение при температуре сшивания $T = 393$ К. Далее при введении пластификатора ($q = 10 \dots 20$ масс.ч.) показатели разрушающих напряжений при изгибе уменьшаются и достигают минимального значения $\sigma_{\text{изг min}} = 54,6$ МПа. Однако с увеличением количества вводимого пластификатора ($q = 30$ масс.ч.) разрушающие напряжения при изгибе для КМ возрастают и составляют $\sigma_{\text{изг}} = 64,9$ МПа, то есть практически являются таким же, как и у эпоксидной матрицы. Далее при введении добавки в количестве $q = 40$ масс.ч. разрушающие напряжения при изгибе составляют $\sigma_{\text{изг}} = 98,4$ МПа, что свидетельствует о высоких пластических свойствах полученного материала и большой способности его к деформированию.

Параллельное исследование модуля упругости при изгибе от содержания вводимого пластификатора ТХЭФ в КМ, сформированных при температуре сшивания $T = 413$ К (рис. 6, кривая 2),

показало, что для эпоксидной матрицы модуль упругости при изгибе составил $E = 4,5$ ГПа, что на $\Delta E = 1,6$ ГПа выше, чем для матрицы, сшитой при температуре $T = 393$ К. Далее при введении в олигомер пластификатора наблюдали монотонное увеличение модуля упругости при изгибе и при концентрации добавки $q = 20 \dots 30$ масс.ч. его значение составляет $E = 4,8 \dots 5,7$ ГПа, что в $1,3 \dots 1,6$ раза соответственно выше по сравнению материалами, отвержденными при температуре $T = 393$ К. Это свидетельствует об увеличении количества активных центров, способных взаимодействовать с эпоксидным олигомером, и хорошо согласуется с данными, полученными ранее при исследовании зависимости разрушающих напряжений при изгибе (рис. 6, кривая 3). Далее при увеличении количества вводимого пластификатора до $q = 30 \dots 40$ масс.ч. модуль упругости при изгибе уменьшается и составляет $E = 3,1 \dots 3,3$ ГПа соответственно.

Анализ полученных данных об ударной вязкости при температуре сшивания $T = 413$ К показывает, что для эпоксидной матрицы ее значение составляет $W = 2,7$ кДж/м², что в 2,7 раза меньше, чем для аналогичного материала, сшитого при температуре $T = 393$ К.

При добавлении ТХЭФ ударная вязкость сначала увеличивается, а потом уменьшается, т.е. зависимость имеет аналогичный характер, что свидетельствует об перенасыщении композита пластификатором при введении последнего в количестве $q = 30 \dots 40$ масс.ч. Таким образом, оптимальным содержанием пластификатора ТХЭФ можно считать $q = 20$ масс.ч., при котором наблюдаются оптимальные значения показателей физико-механических свойств исследуемых материалов.

На втором этапе проводили экспериментальные исследования ударной вязкости (W , кДж/м²), модуля упругости (E) и разрушающих напряжений ($\sigma_{изг}$) при изгибе КМ для определения оптимальной температуры сшивания образцов при содержании пластификатора ТХЭФ $q = 0, 10$ и 20 масс.ч. Диапазон температур полимеризации выбран следующий: $T = [373; 393; 413; 433; 453] \pm 2$ К. Результаты проведенных исследований приведены на рис. 7, 8 и 9.

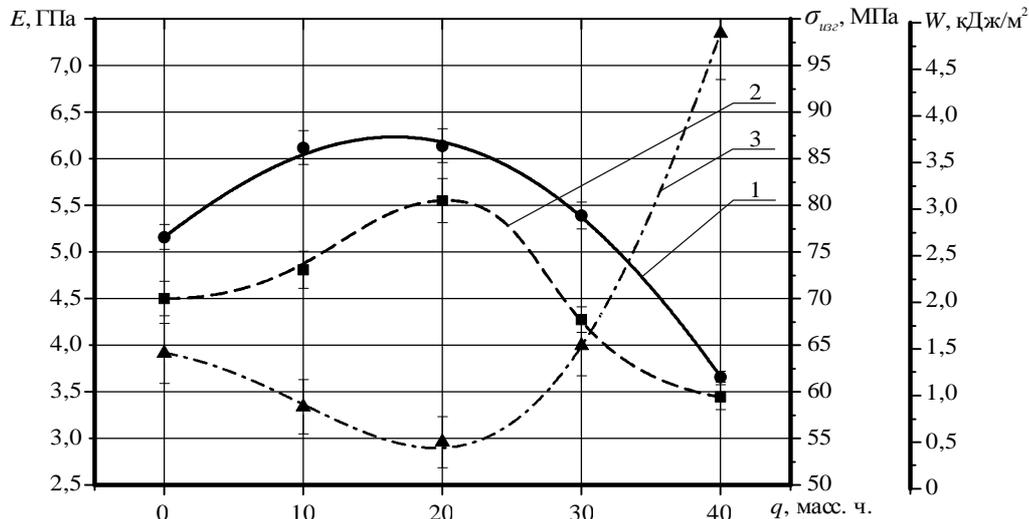


Рис. 6. Зависимость ударной вязкости W (1), модуля упругости при изгибе E (2) и разрушающих напряжений при изгибе $\sigma_{изг}$ (3) от содержания пластификатора ТХЭФ в композиции при температуре сшивания $T = 413$ К

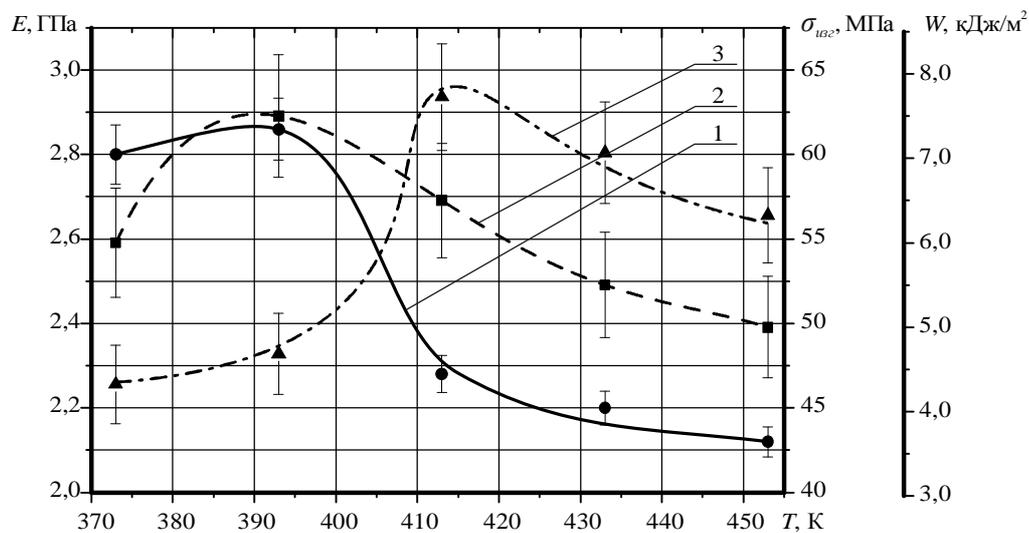


Рис. 7. Зависимость ударной вязкости W (1), модуля упругости при изгибе E (2) и разрушающих напряжений при изгибе $\sigma_{изг}$ (3) от температуры сшивания T для композиции: ЭД-20 (100 масс. ч.) + ПЭПА (10 масс. ч.)

В результате исследования разрушающих напряжений при изгибе (рис. 7-9, кривые 3) установлено, что максимальное значение этого показателя наблюдали при температуре сшивания $T = 413$ К, а именно: для эпоксидной матрицы – $\sigma_{изг\ max} = 63,4$ МПа; для матрицы с концентрацией пластификатора $q = 10$ масс.ч. – $\sigma_{изг\ max} = 60,2$ МПа; для матрицы с концентрацией пластификатора $q = 20$ масс.ч. $\sigma_{изг\ max} = 54,6$ МПа. Эти данные хорошо согласуются с данными экспериментов, представленными на рис. 5, 6 (кривые 3). То есть, оптимальная температура сшивания для исследованных эпоксиполимеров составляет $T = 413$ К, а количество вводимого пластификатора составляет $q = 10$ масс.ч.

Аналогичным образом анализировали полученные зависимости модуля упругости при изгибе (рис. 7-9, кривые 2): для эпоксидной матрицы при концентрации вводимого пластификатора $q = 10$ масс.ч. на кривой зависимости модуля упругости при изгибе от содержания добавки наблюдали максимум, который составляет $E_{max} = 2,9$ ГПа (максимум $E_{max} = 3,7$ ГПа соответственно наблюдали при температуре сшивания $T = 393$ К). При содержании пластификатора $q = 20$ масс.ч. наблюдали максимум $E_{max} = 3,6$ ГПа при температуре сшивания $T = 413$ К. Таким образом, оптимальное значение модуля упругости также наблюдали при концентрации пластификатора $q = 10$ масс.ч.

Анализируя полученные зависимости ударной вязкости от температуры сшивания (рис. 7-9, кривые 1), можно сделать вывод, что максимальные значения ударной вязкости наблюдали при температуре сшивания $T = 393$ К: для не пластифицированной эпоксидной матрицы – $W_{max} = 7,3$ кДж/м²; для матрицы с пластификатором при концентрации $q = 10$ масс.ч. – $W_{max} = 8,7$ кДж/м²; для матрицы с пластификатором при концентрации $q = 20$ масс.ч. – $W_{max} = 9,3$ кДж/м².

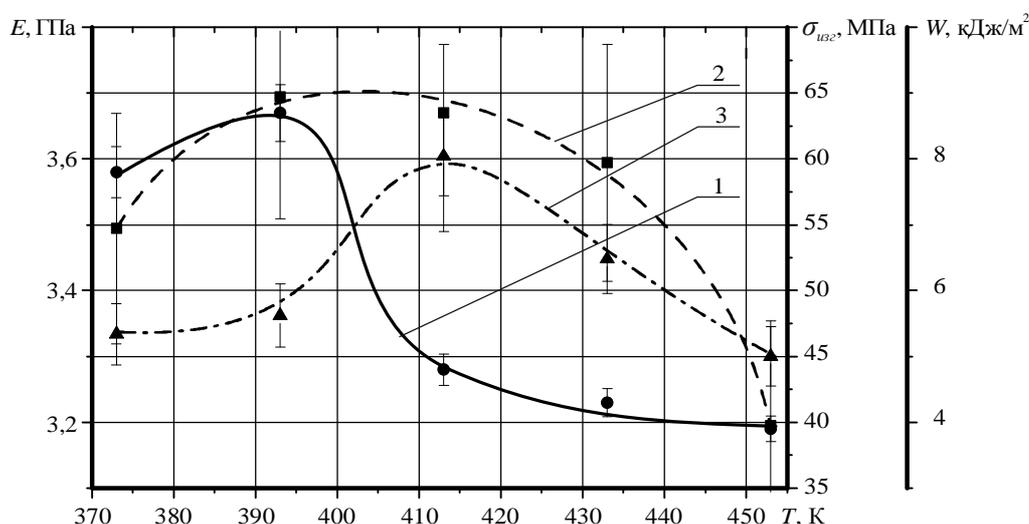


Рис. 8. Зависимость ударной вязкости W (1), модуля упругости при изгибе E (2) и разрушающих напряжений при изгибе $\sigma_{изг}$ (3) от температуры сшивания T для композиции: ЭД-20 (100 масс. ч.) + ПЭПА (10 масс. ч.) + ТХЭФ (10 масс. ч.).

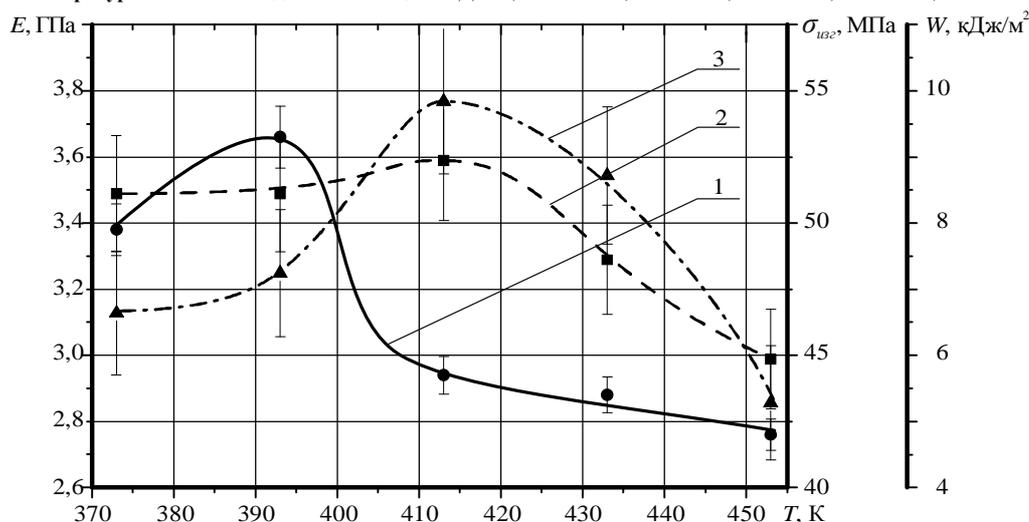


Рис. 9. Зависимость ударной вязкости W (1), модуля упругости при изгибе E (2) и разрушающих напряжений при изгибе $\sigma_{изг}$ (3) от температуры сшивания T для композиции: ЭД-20 (100 масс. ч.) + ПЭПА (10 масс. ч.) + ТХЭФ (20 масс. ч.).

Следует заметить, что при концентрации пластификатора $q = 10$ масс.ч. изменение показателя ударной вязкости КМ происходит более интенсивно и уменьшается в 1,8 раза в интервале температур сшивания $\Delta T = 393...413$ К, а для эпоксидной матрицы и при концентрации вводимого пластификатора $q = 20$ масс.ч. изменение составляет 1,6 раза в том же интервале температур сшивания. То есть, с точки зрения снижения деформируемости и улучшения пластических свойств оптимальным является количество

вводимого пластификатора $q = 20$ масс.ч. Однако ввиду незначительных расхождений ($< 5\%$) между значениями физико-механических показателей, полученных эпоксиполимеров с содержанием пластификатора $q = 10$ масс.ч. и $q = 20$ масс.ч. в интервале температур сшивания $\Delta T = 373 \dots 453$ К выбрали оптимальную концентрацию ТХЭФ $q = 10$ масс.ч, что позволит сократить затраты на производство пластифицированных полимерных матриц.

Выводы

На основе результатов экспериментальных исследований можно констатировать следующее.

1. Установлено оптимальное содержание пластификатора-антипирена трихлорэтилфосфата ТХЭФ ($q = 10 \dots 20$ масс.ч.) в эпоксидной матрице с улучшенными физико-механическими свойствами, состоящей из эпоксидного олигомера ЭД-20 (100 масс.ч.), отверждаемой полиэтиленполиамином ПЭПА (10 масс.ч.). В этом случае формируется материал со следующими свойствами: разрушающие напряжения при изгибе $\sigma_{3z} = 54,6 \dots 60,2$ МПа, модуль упругости при изгибе $E = 3,5 \dots 3,7$ ГПа.

2. Дополнительно установлено, что показатели ударной вязкости композитов при введении в эпоксидный олигомер пластификатора ТХЭФ увеличиваются по сравнению с не пластифицированной эпоксидной матрицей в 1,3 раза. При этом максимальной способностью противодействовать ударной нагрузке и его трещиностойкости отличается композитный материал при содержании пластификатора $q = 20$ масс.ч., сформированный при температуре $T = 393$ К. Ударная вязкость такого композита составляет $W = 9,3$ кДж/м².

3. Ввиду незначительной разницы в значениях физико-механических показателей, полученных эпоксиполимеров с содержанием пластификатора $q = 10$ и $q = 20$ масс.ч. в интервале температур сшивания $\Delta T = 373 \dots 453$ К выбрали оптимальную концентрацию ТХЭФ $q = 10$ масс.ч, что позволит сократить затраты на производство пластифицированных полимерных матриц.

Литература

1. Плакунова Е.В. Модифицированные эпоксидные композиции / Е.В. Плакунова, Е.А. Татаринцева, Л.Г. Панова // Пластические массы. – 2003. – № 2. – С. 39–40.
2. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология [Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др.] ; под ред. Берлина А.А. – [3-е изд.]. – СПб. : Профессия, 2008. – 560 с.
3. Изучение влияния модификаторов на свойства эпоксидных композиций / Е.С. Ширшова, Е.А. Татаринцева, Е.В. Плакунова, Л.Г. Панова // Пластические массы. – 2006. – № 12. – С. 34-36.
4. Технология полимерных материалов [А.Ф. Николаев, В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов и др.] ; под общ. ред. В.К. Крыжановского. – СПб. : Профессия, 2008. – 544 с.
5. Асеева Р.М. Горение полимерных материалов / Р.М. Асеева, Г.Е. Заиков ; отв. ред.: Н. М. Эмануэль ; АН СССР, Ин-т химической физики . – М. : Наука, 1981 . – 280 с.
6. Структурные уровни разрушения эпоксидных композитных материалов при ударном нагружении / П.Д. Стухляк, А.В. Букетов, С.В. Панин [и др.] // Физическая мезомеханика. – 2014. – Т. 17. – № 2. – С. 65-83.
7. Тхір І.Г. Фізико-хімія полімерів / І.Г. Тхір, Т.В. Гуменецький. – Львів : вид. нац. універ. «Львівська політехніка», 2005. – 240 с.
8. Букетов А.В. Властивості модифікованих ультразвуком епоксипластів / А.В. Букетов, П.Д. Стухляк, І.В. Чихіра. – Тернопіль : Крок, 2011. – 201 с.
9. Трофимов Н.Н. Применение ультразвука в технологии создания адгезионных соединений / Н.Н. Трофимов, С.И. Пугачев. – Л. : ЛДНТП, 1979. – 20 с.
10. Москалев Е.В. Опыт ультразвукового склеивания при использовании эпоксидных адгезивов / Е.В. Москалев, Л.П. Вишневецкая, М.С. Тризно. – Л. : ЛДНТП, 1983. – 16 с.
11. Яновский Ю.Г. Оценки эффекта усиления связующих при наполнении эпоксидных связующих наноразмерными частицами различной природы (Компьютерные прогнозы) / Ю.Г. Яновский, Е.А. Никитина, С.М. Никитин [и др.] // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2014. – Т.20. – №1. – С. 34-57.

Рецензія/Peer review : 20.10.2015 р.

Надрукована/Printed : 1.11.2015 р.

Стаття рецензована редакційною колегією