

## СТВОРЕННЯ ДВОХКОМПОНЕНТНОЇ ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ З ПОЛІПШЕНИМИ АДГЕЗІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ДЛЯ ВІДНОВЛЕННЯ ДЕТАЛЕЙ МОРСЬКОГО ТА РІЧКОВОГО ТРАНСПОРТУ

**Якущенко С. В.**, асистент кафедри природничо-наукової підготовки Херсонської державної морської академії, e-mail: yakushchenko.sv@ukr.net, ORCID:0000-0002-1724-8171

*У роботі досліджено властивості полімерних композитних матеріалів на основі епоксидної та поліефірної смол. Експериментально доведено вплив поліефірного зв'язуючого у епоксидному олігомері на адгезійну міцність при відриві та виникнення залишкових напружень у композиті. Розроблено епоксидно-поліефірну матрицю з поліпшеними адгезійними властивостями для застосування при ремонті та відновленні деталей і механізмів засобів морського і річкового транспорту. Встановлено, що для формування композитного матеріалу з поліпшеними адгезійними властивостями оптимальний вміст поліефірної смоли ENYDYNE H 68372 TAE становить  $q = 80 \dots 100$  мас.ч. на  $q = 100$  мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Розроблена матриця характеризується наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві –  $\sigma_a = 47,0 \dots 45,3$  МПа, залишкові напруження –  $\sigma_z = 3,4 \dots 2,7$  МПа.*

**Ключові слова:** полімер, композитний матеріал, епоксидний олігомер, поліефірна смола, твердник, адгезійні властивості.

**DOI: 10.33815/2313-4763.2018.2.19.200–205**

**Постановка проблеми.** На сьогодні у міжнародній торгівлі актуальними засобами, які забезпечують перевезення вантажів є морський та річковий транспорт. Даний вид транспортування відрізняється тривалим часом перевезення, проте є економічно раціональним. Водночас для здійснення успішного вантажоперевезення важливими є безвідмовна робота деталей і механізмів суднової енергетичної установки (СЕУ) та можливість їх оперативного відновлення, у разі виникнення несправностей, під час експлуатації судна. Одним із способів підвищення надійності та експлуатаційних характеристик конструктивних елементів СЕУ, а також їх відновлення, є застосування покриттів [1, 2]. У даному напрямку широкого використання набули покриття на основі полімерів. Полімерні матеріали відрізняються простотою формування, можливістю керування їх властивостями та є економічно вигідними. Застосування захисних покриттів та відновлюваних матеріалів є одним із основних завдань у сучасному суднобудуванні та судноремонті. Тому актуальним є розробка матеріалу на основі полімерних композитів для захисту і відновлення деталей морського та річкового транспорту.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Загальновідомо [3, 4], що у багатьох галузях промисловості, зокрема транспортній, для відновлення деталей та захисту їх поверхонь від руйнування широко застосовують полімери на основі епоксидних смол. Перевагами епоксидних композитних матеріалів (КМ) над аналогами є високі адгезійні та когезійні властивості, простота формування та можливість створення матеріалу з наперед заданими властивостями. У працях авторів П.Д. Стухляка [5], А.В. Букетова, О.О. Сапронова [6–8], А.Ю. Полоза [9], П.А. Витязя [10] зазначається про використання у якості захисного матеріалу епоксидної смоли ЕД-20 з додаванням 10 мас.ч. твердника поліетиленполіаміну (ПЕПА). Водночас ефективним є використання поліефірних смол для розробки захисних покриттів з підвищеними експлуатаційними характеристиками [11]. Тому актуальним є поєднання переваг композитів створених на основі епоксидного олігомеру та ненасиченої поліефірної смоли в одному компаунді. Використання двох компонентів різної природи дасть можливість створити матеріал, який відрізнятиметься у комплексі поліпшеними властивостями.

**Мета роботи** – створити двохкомпонентну полімерну матрицю з поліпшеними адгезійними властивостями для відновлення деталей морського та річкового транспорту

**Матеріали та методика дослідження.** За результатами аналізу останніх досліджень для формування матриці КМ з поліпшеними адгезійними властивостями вибрано наступні інгредієнти. Матриця на основі епоксидіанової смоли ЕД-20 (ГОСТ 10587-84).

Ортофталева дициклопентадієнова (DCPD) ненасичена передприскорена поліефірна смола ENYDYNE H 68372 ТАЕ, яка має у своєму складі інгібітор, для попередження миттєвої полімеризації (час гелеутворення  $\tau = 20 \dots 24$ хв). 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.

Твердник холодного тверднення поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78).

Ініціатор для поліефірних смол Butanox-M50, що є перекисом метилетилкетону (МЕКП), і містить низьку кількість води та містить мінімальну кількість полярних з'єднань, порівняно з етиленгліколем.

З метою визначення оптимального співвідношення між концентрацією поліефірної смоли ENYDYNE H 68372 ТАЕ та епоксидного олігомеру ЕД-20 у КМ досліджували адгезійну міцність при відриві та залишкові напруження у матриці. Співвідношення концентрації поліефірної смоли ENYDYNE H 68372 ТАЕ змінювали у межах:  $q = (0 \dots 120)$  мас.ч. (тут і далі за текстом вміст поліефірної смоли наведено у мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20). Вміст 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. Вимірювали силу відривання клейових з'єднань сталейних зразків на автоматизованій розривній машині УМ-5 при швидкості навантаження  $v = 10$  Н/с. Діаметр робочої частини сталейних зразків при відриві становив  $d = 25$  мм.

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

Відхилення значень при дослідженнях показників адгезійних властивостей і залишкових напружень у КМ становило 4...6 % від номінального. 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  $T = 393 \pm 2$  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.** Загальновідомо [12], що для формування полімерної матриці на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 необхідно вводити  $q = 10$  мас.ч. твердника ПЕПА. Також слід зазначити, що оптимальний вміст твердника Butanox-M50 на основі перекису метилетилкетону для поліефірної смоли становить  $q = 1,5$  мас.ч [13]. Згідно з технологічними характеристиками інгредієнтів матриці, для створення матеріалів з поліпшеними адгезійними властивостями на основі епоксидних та поліефірних смол, було встановлено наступну послідовність гідродинамічного суміщення:

Епоксидний олігомер ЕД-20 –  $q = 100$  мас.ч.

Ненасичена поліефірна смола ENYDYNE H 68372 ТАЕ – вміст змінювали у діапазоні  $q = 0 \dots 120$  мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомери.

Твердник ПЕПА –  $q = 10$  мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20.

Твердник для поліефірних смол Butanox-M50 –  $q = 1,5$  мас.ч. (на 100 мас.ч. поліефірної смоли ENYDYNE H 68372 ТАЕ).

Відповідно результатів попередніх досліджень адгезійна міцність при відриві матриці на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 та твердника ПЕПА становить

$\sigma_a = 18,2$  МПа, залишкові напруження матеріалів –  $\sigma_z = 2,3$  МПа [14]. Аналізуючи результати дослідження КМ, які наведено на рис. 1, встановлено, що додавання до епоксидної матриці поліефірної смоли у діапазоні  $q = 0 \dots 120$  мас.ч. приводить до підвищення адгезійних властивостей компаунду та зменшення залишкових напружень. Помітно, що внаслідок реакцій, при затвердженні епоксидних та поліефірних груп, які входять до їх складу, максимальними значеннями адгезійної міцності при відриві та мінімальними показниками залишкових напружень відзначається матеріал при додаванні до композиції  $q = 80 \dots 100$  мас.ч. поліефіру. При цьому  $\sigma_a = 47,0 \dots 45,3$  МПа (рис. 1, крива 1) і  $\sigma_z = 2,7 \dots 3,4$  МПа (рис. 1, крива 2). Очевидно, що за даних концентрацій інгредієнтів компаунду забезпечується обмеження зростання напружень і процесу утворення тріщин в захисному покритті, і, як наслідок підвищення його міцності та довговічності. У свою чергу це дозволяє зменшити розтріскування і відшарування при формуванні та експлуатації КМ.

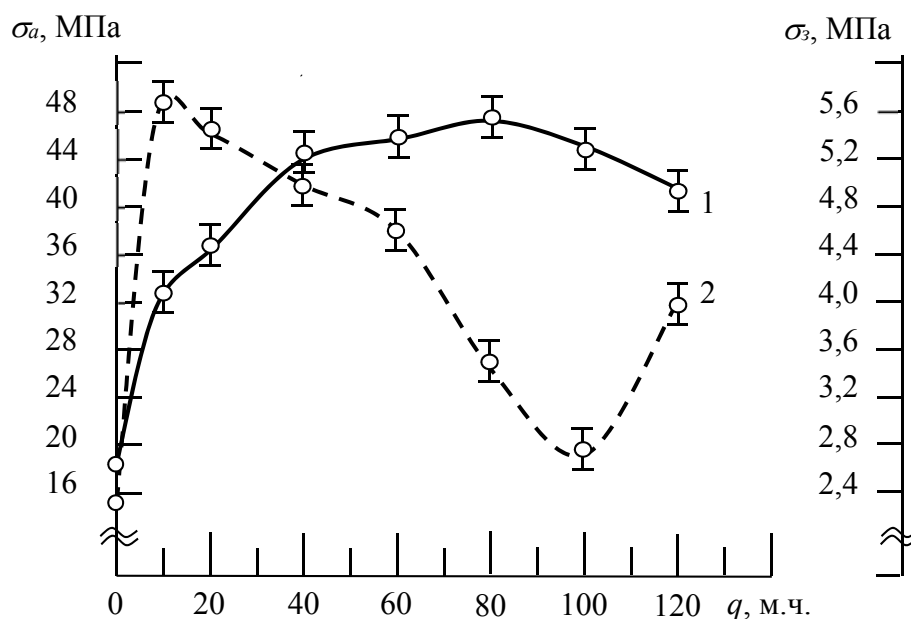


Рисунок 1 – Залежність адгезійних властивостей матриці від вмісту поліефірної смоли ENYDYNE H 68372 TAE у епоксидному зв'язувачі ЕД-20: 1 – адгезійна міцність при відриві ( $\sigma_a$ ); 2 – залишкові напруження ( $\sigma_z$ )

На початковому етапі додавання поліефірної смоли  $q = 10 \dots 20$  мас.ч. встановлено, що значення адгезійної міцності при відриві підвищуються ( $\sigma_a = 34,4 \dots 37,4$  МПа, рис. 1, крива 1) разом із значеннями залишкових напружень ( $\sigma_z = 5,4 \dots 5,7$  МПа, рис. 1, крива 2). Очевидно, що при незначному вмісту поліефірного компонента локальні термічні напруження, які виникають в матеріалі при полімеризації, призводять до утворення значних залишкових напружень. Слід зазначити, що при подальшому збільшенні вмісту поліефірної смоли до  $q = 80$  мас.ч. спостерігали поступове підвищення адгезійної міцності при відриві до  $\sigma_a = 45,0$  МПа. Однак збільшення концентрації поліефірної смоли до  $q = 120$  мас.ч. призводить до зниження показнику адгезійної міцності –  $\sigma_a = 41,4$  МПа та підвищення залишкових напружень  $\sigma_z = 4,0$  МПа порівняно з показниками при  $q = 80 \dots 100$  мас.ч. ENYDYNE H 68372 TAE.

Отже, встановлено, що КМ має максимальні показники адгезійної міцності при відриві ( $\sigma_a = 45,3 \dots 47,0$  МПа) та мінімальні значення залишкових напружень ( $\sigma_z = 3,4 \dots 2,7$  МПа) за вмісту поліефірної смоли ENYDYNE H 68372 TAE  $q = 80 \dots 100$  мас.ч. Дані результати адгезійних властивостей будуть корисні при вирішенні однієї зі складних проблем судноремонту, яка складається із відновлення зношених та пошкоджених деталей.

**Висновки.** На основі результатів експериментальних досліджень доведено, що додавання поліефірної смоли ENYDYNEH 68372 TAE до епоксидного олігомеру ЕД-20 суттєво впливає на показники адгезійної міцності при відриві компаунду та залишкові напруження. Встановлено, що оптимальний вміст поліефірної смоли становить  $q = 80 \dots 100$  мас.ч. на  $q = 100$  мас.ч. епоксидного олігомеру. Розроблений матеріал відзначається наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві –  $\sigma_a = 45,3 \dots 47,0$  МПа, залишкові напруження –  $\sigma_z = 3,4 \dots 2,7$  МПа.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ляшенко Б. А. Повышение износостойкости деталей судовых машин и механизмов покрытиями дискретной структуры. Технологическое обеспечение покрытий дискретной структуры электроконтактным припеканием / Б. А. Ляшенко, Ю. В. Волков, Е. К. Соловых, Л. А. Лопата // Проблемы тертя та зношування. – 2015. – № 2 (67). – С. 110–126.
2. Потеха Ф.Ф. Применение полимерных материалов в судоремонте / Ф.Ф. Потеха. – Владивосток : Мор. гос. ун-т, 2011. – Вып. 47. – С. 35–52.
3. Mark, H.F. Encyclopedia of Polymer Science and Technology / ed. By H.F. Mark. – John Wiley&Sons, 2002. – 3005 p. doi:10.1002/0471440264
4. Pascault, J. R. Epoxy Polymers: New Materials and Innovations / ed. by J.R. Pascault, J.J. Williams. – John Wiley & Sons, 2010. – 367 p. doi:10.1002/9783527628704
5. 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.
6. Букетов А. В. Епоксидні нанокompозити : монографія / А. В. Букетов, О. О. Сапронов, В. Л. Алексенко. – Херсон : ХДМА, 2015. – 184 с.
7. Букетов А. Дослідження механічних властивостей епоксикомпозитів для антикорозійних покриттів / А. Букетов, М. Браїло, В. Скирденко // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2014. – Спец. вип. №10. – С. 347–352.
8. Buketov A.V. Influence of the ultrasonic treatment on the mechanical and thermal properties of epoxy nanocomposites / A. V. Buketov, O. O. Sapronov, M. V. Brailo, V. L. Aleksenko // Materials Science. – Vol. 49, Number 5. – 2014. – P.696–701.
9. Полоз А. Ю. Выбор параметров для сравнительной оценки износостойкости эпоксидных композиционных материалов / Полоз А. Ю., Липицкий С. Г, Кущенко С. Н. // Технологический аудит и резервы производства. –2016. – № 5/3 (31). – С. 26–31. doi: 10.15587/2312-8372.2016.81253
10. Витязь П. А. Основы нанесения износостойких, коррозионностойких и теплозащитных покрытий / П. А. Витязь, А. Ф. Ильющенко, А. И. Шевцов. – Минск : Беларус. наука, 2006. – 363 с.
11. Frank R. Jones Unsaturated Polyester Resins / Frank R. Jones // Brydson's Plastics Materials (Eighth Edition). – Chapter 26. – 2017. – P. 743–772.
12. Браїло М. В. Дослідження адгезійних властивостей композитних матеріалів на основі епоксидної та поліефірної смол / М. В. Браїло, О. В. Акімов, А. В. Букетов // Наукові нотатки. – Луцьк : ЛНТУ. – Випуск 52. – 2015. – С. 10–14.
13. 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>.
14. Браїло М. В. Дослідження впливу вмісту твердника і температури зшивання на властивості епоксидних зв'язувачі / М. В. Браїло // Вісник Житомирського державного технологічного університету. Серія: Технічні науки. – 2013. – № 2 (65) – С. 3–12.

## REFERENCES

1. Liashenko B. A., Volkov Yu. V., Solovikh E. K. & Lopata L. A. (2015). Povsihenye yznosostoikosty detalei sudovykh mashyn y mekhanyzmov pokrytiamy dyskretnoi strukturi. Tekhnolohycheskoe obespechenye pokrytyi dyskretnoi strukturi elektrokontatnim prypekanyem. *Problemy tertia ta znoshuvannia*, 2(67). 110–126.
2. Potekha F. F. (2011). Prymenenye polymernikh materyalov v sudoremonte. Vladyvostok : Mor. hos. un-t. 47. 35-52.
3. . Mark H. F. (2002). Encyclopedia of Polymer Science and Technology / ed. By H.F. Mark. John Wiley&Sons. doi:10.1002/0471440264
4. Pascault, J. R. (2010). Epoxy Polymers: New Materials and Innovations / ed. by J.R. Pascault, J.J. Williams. John Wiley & Sons. doi:10.1002/9783527628704
5. Stukhliak P. D., Buketov A. V., Panyin S. V., Marushchak P. O., Moroz K. M., Poltaranyn M. A., Vukherer T., Korniyenko L.A. & Liukshyn B.A. (2014). Strukturnie urovny razrusheniya epoksydnykh kompozytnykh materyalov pry udarnom nahruzhenyy. *Fyzycheskaia mezomekhanika*, 17, 2. 65–83.
6. Buketov A. V., Sapronov O.O. & Aleksenko V.L. (2015). Epoksydni nanokompozyty: monohrafiia. Kherson: KhDMA.
7. Buketov A., Brailo M., Skyrdenko V. (2014). Doslidzhennia mekhanichnykh vlastyvostei epoksykompozytiv dlia antykoroziiynykh pokryttiv. *Fyzyko-khimichna mekhanika materialiv*, 10, 347–352.
8. Buketov A.V., Sapronov O.O., Brailo M.V., Aleksenko V.L. (2014). Influence of the ultrasonic treatment on the mechanical and thermal properties of epoxy nanocomposites. *Materials Science. Vol. 49, Number 5*, 696–701.
9. Poloz A. Yu. Lypytskyi S. H. & Kushchenko S. N. (2016). Vibor parametrov dlia sravnytelnoi otsenky yznosostoikosty epoksydnykh kompozytsyonnykh materyalov. *Tekhnolohycheskyi audyt y rezervi proyzvodstva*, 5/3 (31). 26–31. doi: 10.15587/2312-8372.2016.81253
10. Vytiaz P.A., Yliushchenko A.F. & Shevtsov A.Y. (2006). Osnovs naneseniya yznosostoikykh, korrozyonnostoikykh y teplozashchytynykh pokrytyi. Mynsk: Belarus. nauka.
11. Frank R. Jones (2017). Unsaturated Polyester Resins. *Brydsons Plastics Materials (Eighth Edition), Chapter 26*. 743–772.
12. Brailo M. V., Akimov O. V. & Buketov A. V. (2015). Doslidzhennia adheziynykh vlastyvostei kompozytnykh materialiv na osnovi epoksydnoi ta poliefirnoi smol. *Naukovi notatky*. Lutsk: LNTU, 52. 10–14.
13. Technical data sheet. (2015). ENYDYNE H 68372 TAE. Unsaturated polyester resin [Elektronnyi resurs]. Retrived from : <http://www.ccpcomposites.eu/images/polynt/tds/2015/H%2068372%20TAE%20-%20GB.pdf>.
14. Brailo M. V. (2013). Doslidzhennia vplyvu vmistu tverdnyka i temperatury zshyvannia na vlastyvosti epoksydnykh zviazuvachi *Visnyk Zhytomyrskoho derzhavnoho tekhnolohichnoho universytetu. Serii: Tekhnichni nauky*, 65. 3-12.

**Якущенко С. В. СОЗДАНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ С УЛУЧШЕННЫМИ АДГЕЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ МОРСКОГО И РЕЧНОГО ТРАНСПОРТА**

*В работе исследованы свойства полимерных композитных материалов на основе эпоксидной и полиэфирной смол. Экспериментально доказано влияние полиэфирного связующего в эпоксидном олигомере на адгезионную прочность при отрыве и возникновение остаточных напряжений в композите. Разработано эпоксидно-полиэфирную матрицу с улучшенными адгезионными свойствами для применения при ремонте и восстановлении деталей и механизмов средств морского и речного транспорта. Установлено, что для формирования композитного материала с улучшенными адгезионными свойствами оптимальное содержание полиэфирной смолы ENYDYNE H 68372 TAE составляет  $q = 80...100$  мас.ч. на  $q = 100$  мас.ч. эпоксидного олигомера ЕД-20. Разработана матрица характеризуется следующими свойствами: адгезионная прочность при отрыве –  $\sigma_a = 47,0...45,3$  МПа, остаточные напряжения –  $\sigma_{ост} = 3,4...2,7$  МПа.*

**Ключевые слова:** полимер, композитный материал, эпоксидный олигомер, полиэфирная смола, отвердитель, адгезионные свойства.

**Yakushchenko S. V. CREATION OF A TWO-COMPONENT POLYMER MATRIX WITH IMPROVED ADHESION PROPERTIES FOR RESTORING DETAILS OF SEA AND RIVER TRANSPORT**

*In this work the properties of polymer composite materials based on epoxy and polyester resins are investigated. The influence of a polyester binder in an epoxy oligomer on the adhesive strength during peeling and the occurrence of residual stresses in the composite has been experimentally proved. An epoxy-polyester matrix with improved adhesion properties has been developed for use in the repair and rework of details and mechanisms of sea and river transport. It has been found that for the formation of a composite material with improved adhesion properties, the optimum content of polyester resin ENYDYNE H 68372 TAE is  $q = 80 \dots 100$  weight parts on  $q = 100$  weight parts of epoxy oligomer ED-20. The developed matrix is characterized by the next off properties: adhesion strength at break –  $\sigma_a = 47.0 \dots 45.3$  MPa, residual stresses –  $\sigma_r = 3.4 \dots 2.7$  MPa.*

**Keywords:** polymer, composite material, epoxy oligomer, polyester resin, hardener, adhesion properties.

© Якущенко С. В.

Статтю прийнято  
до редакції 26.09.18