

РОЗРОБЛЕННЯ ЕПОКСИПОЛІЕФІРНОЇ МАТРИЦІ З ПОЛІПШЕНИМИ АДГЕЗІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ НАДІЙНОСТІ ЕКСПЛУАТАЦІЇ ДЕТАЛЕЙ СУДНОВИХ ЕНЕРГЕТИЧНИХ УСТАНОВОК

Брайло М.В.

Херсонська державна морська академія

Досліджено адгезійні властивості та залишкові напруження у композитних матеріалах на основі зв'язувача з епоксидного олігомеру і поліефірної смоли. Для полімеризації композиції використовували два твердники – Бутанокс-М50 та поліетиленполіамін. Експериментально встановлено оптимальне співвідношення поліефірної смоли Norsodyne O 12335 AL з епоксидним олігомером марки ЕД-20 та розроблено матрицю на їх основі з підвищеними адгезійними властивостями, наступного складу: епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 ($q = 100$ мас.ч.), поліефірна смола Norsodyne O 12335 AL ($q = 100$ мас.ч.), твердник Бутанокс-М50 ($q = 1$ мас.ч.), твердник ПЕПА ($q = 10$ мас.ч.). Матриця відзначається наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 66,5$ МПа, адгезійна міцність при зсуві – $\tau = 12,5$ МПа, залишкові напруження – $\sigma_z = 1,5$ МПа. Водночас досліджено вплив кобальтового прискорювача на властивості розробленої матриці. Встановлено погіршення показників досліджуваних властивостей при додаванні вибраного прискорювача.

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

Постановка проблеми. На сьогодні судновий флот є одним із основних засобів міжнародного транспортування вантажів різного призначення. Застосування такого виду транспорту є широкорозповсюдженим і економічно вигідним. Водночас, експлуатація засобів транспортування вантажів, тобто суден, відбувається у різних складних та агресивних умовах. Робота судна в умовах агресивного середовища призводить до швидкого виникнення корозії металу, з яких виготовленні деталі та механізми, що може призвести до їх виходу з ладу. У свою чергу це означає зупинку транспортного засобу, що призводить до втрати достатньо великої кількості часу. Одним із методів захисту деталей та механізмів від корозії є використання конструкційних матеріалів з поліпшеними властивостями [1, 2] та захисних покриттів на їх основі. Використання захисних покриттів є технологічно простим і економічно вигідним методом захисту металу. Водночас, наявність агресивного середовища ставить підвищені вимоги до захисних покриттів. Тому виникає проблема створення матеріалів, які матимуть наперед задані властивості і захищатимуть деталі корпусу судна та його енергетичної установки від впливу агресивних середовищ і попереджатимуть виникнення корозії металу.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Епоксидні композитні матеріали (КМ) використовують у вигляді захисних покриттів в багатьох галузях промисловості. Зокрема, 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]. Водночас, слід зазначити про застосування поліефірних смол у вигляді захисних покриттів або несучих конструкцій у промисловості, у тому числі і у суднобудуванні. У працях А. В. Букетова [4, 5], П. Д. Стухляка [5], О. О Сапронова [4,6], Т. Т. Яковенка [8] зазначається про використання матеріалів як на основі епоксидних мол, для захисту деталей і механізмів від корозії, так і поліефірних. Водночас, цікавим і актуальним є поєднання даних компонентів у одному зв'язувачі та створення на їх основі матеріалів із поліпшеними властивостями для підвищення надійності експлуатації деталей суднових енергетичних установок.

Мета роботи – розробити епоксиполіефірну матрицю з поліпшеними адгезійними властивостями для підвищення надійності експлуатації деталей суднових енергетичних установок.

Матеріали та методика дослідження. Із 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 матеріалах у вигляді сітки [1, 5].

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

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

4. Твердник для поліефірних смол – Бутанокс-М50 (Butanox-M50), що є перекисом метилетилетилкетону (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 полімеризації поліефірної смоли [5].

Із метою визначення оптимального співвідношення між концентрацією епоксидної та поліефірної смол у зв'язувачі досліджували адгезійну міцність при відриві та зсуві і залишкові напруження в матриці. Співвідношення концентрації поліефірної смоли Norsodyne O 12335 AL змінювали у межах: $q = (0...200)$ 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 грибоків»), 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 матеріалах визначали консольним методом. Покриття з товщиною $\delta = 0,1...0,3$ 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 $T = 393 \pm 2$ 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 [4, 5], що для формування полімерної матриці на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 (100 мас.ч) необхідно вводити $q = 10$ мас.ч. твердника ПЕПА, при температурі зшивання $T = 393$ К. Водночас, відомо [7, 8], що оптимальний вміст твердника на основі перекису метилетилетилкетону у поліефірній смолі становить $q = 1$ мас.ч. (ГОСТ 22181-91). Виходячи з цього, для створення матеріалів з поліпшеними адгезійними властивостями на основі епоксидних та поліефірних смол, було встановлена наступна послідовність гідродинамічного суміщення:

1. Епоксидний олігомер ЕД-20 – $q = 100$ мас.ч.
2. Поліефірна смола Norsodyne O 12335 AL – вміст змінювали у діапазоні $q = 0...200$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру
3. Твердник для поліефірних смол Butanox-M50 – $q = 1$ мас.ч. на 100 мас.ч. поліефірної смоли Norsodyne O 12335 AL

4. Твердник ПЕПА – $q = 10$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру.

На початковому етапі було досліджено адгезійну міцність матеріалів з додаванням до епоксидного олігомеру різного вмісту поліефірної смоли у діапазоні $q = 0 \dots 200$ мас.ч. з кроком $q = 10$ мас.ч. (рис. 1, крива 1, 2). Встановлено, що при збільшенні вмісту поліефірної смоли у епоксидному компаунді, полімеризованому твердниками Butanox-M50 та ПЕПА, підвищуються показники адгезійної міцності матеріалів. Зокрема проаналізовано, що максимальні показники мають матеріали із вмістом поліефірної смоли Norsodyne O 12335 AL у кількості $q = 100$ мас.ч. і епоксидного олігомеру ЕД-20 у кількості $q = 100$ мас.ч. При цьому адгезійна міцність при відриві зростає з $\sigma_a = 18,2$ МПа (для епоксидної матриці) до $\sigma_a = 66,5$ МПа (рис. 1, крива 1), адгезійна міцність при зсуві підвищується з $\tau = 4,8$ МПа (для епоксидної матриці) до $\tau = 12,5$ МПа (рис. 1, крива 2). Очевидно, що при суміщенні компаунду за даних концентрацій інгредієнтів інтенсивно відбуваються процеси полімеризації з утворенням розгалужених незалежних двох тривимірних полімерних сіток. Тобто, вважали, що формуються міжмолекулярні хімічні зв'язки як епоксидної компоненти, зшиті твердником ПЕПА, так і поліефірної смоли, полімеризованої твердником Butanox-M50. Додатково передбачали виникнення незначної кількості хімічних зв'язків між двома сітками, що забезпечує підвищення показників адгезійної міцності розроблених композитів. Водночас, слід відмітити, що при збільшенні вмісту поліефірної смоли у епоксидному олігомері, а, відповідно, і твердника Butanox-M50, призводить до зниження показників адгезійних властивостей та підвищення залишкових напружень у матеріалах. Очевидно, що збільшення вмісту поліефірної смоли у зв'язувачі негативно впливає на співвідношення концентрації зв'язків молекул компонентів і функціональності їх груп.

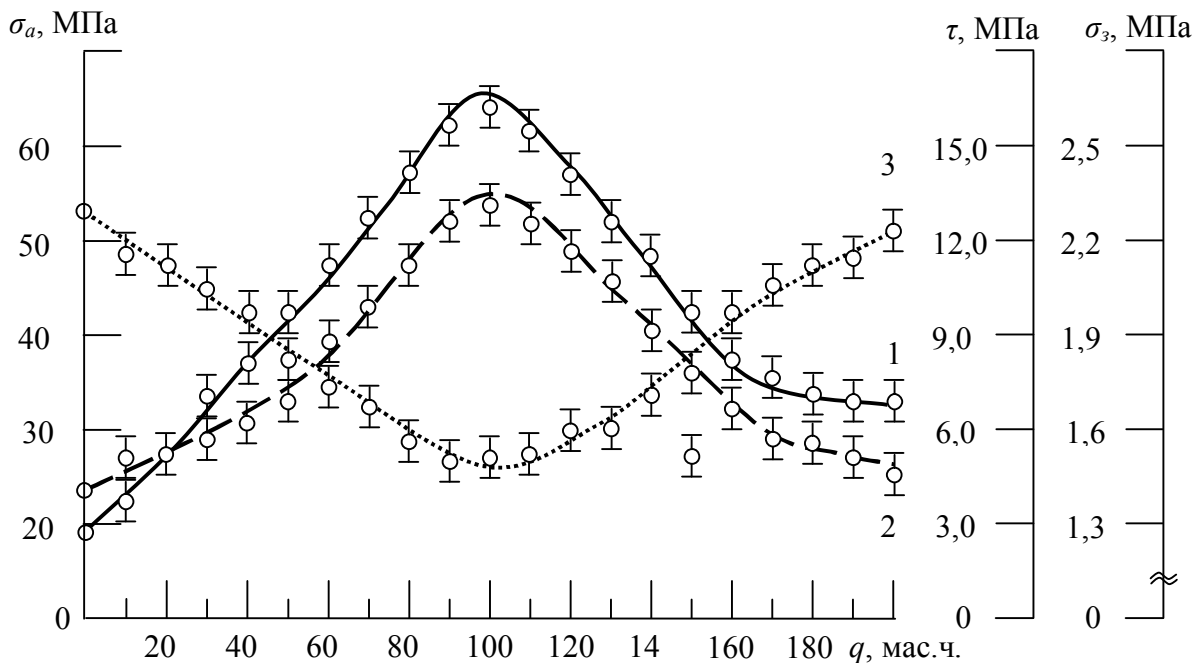


Рисунок 1 – Залежність адгезійної міцності при відриві (σ_a) та зсуві (τ), залишкових напружень (σ_3) у КМ на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 від вмісту поліефірної смоли Norsodyne O 12335 AL:

1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a); 2 – адгезійна міцність при зсуві (τ); 3 – залишкові напруження (σ_3)

Додатково досліджували залишкові напруження матеріалів на основі епоксидної та поліефірної смол. Встановлено (рис. 1, крива 3), що при збільшенні вмісту поліефірної смоли до $q = 100$ мас.ч. показники залишкових напружень зменшуються від $\sigma_3 = 2,3$ МПа (для епоксидної матриці) до $\sigma_3 = 1,5$ МПа. Однак, збільшення концентрації смоли Norsodyne O 12335 AL до $q = 200$ мас.ч. призводить до підвищення напружень

у матеріалах до $\sigma_3 = 2,3$ МПа. Отже, зміна показників залишкових напружень залежно від вмісту добавки у компаунді корелює з динамікою показників адгезійної міцності КМ. Це додатково підтверджує отримані максимальні значення адгезійної міцності КМ за оптимального співвідношення інгредієнтів, а також твердження про перебіг хімічних процесів та кінетику полімеризації розроблених матеріалів, про що зазначено попередньо.

Відомо [1, 3], що для пришвидшення перебігу процесу полімеризації та поліпшення властивостей КМ до поліефірних смол додають прискорювач. Виходячи з цього, на наступному етапі до попередньо розробленої полімерної матриці з поліпшеними адгезійними властивостями додавали кобальтовий прискорювач за вмісту $q = 0,1$ мас.ч. Експериментально встановлено (табл. 1), що введення даного прискорювача у зв'язувач призводить до зниження показників адгезійної міцності та підвищення залишкових напружень у матеріалах. При цьому показники адгезійної міцності матриці при відриві знижуються від $\sigma_a = 50,0 \dots 66,5$ МПа (без додавання прискорювача) до $\sigma_a = 39,4 \dots 50,7$ МПа, адгезійної міцності при зсуві від $\tau = 9,7 \dots 12,5$ МПа до $\tau = 9,0 \dots 11,1$ МПа. Водночас залишкові напруження у матеріалах зростають від $\sigma_3 = 1,5 \dots 1,6$ МПа до $\sigma_3 = 2,0 \dots 2,2$ МПа. Можна припустити, що вміст прискорювача у КМ призводить до підвищення швидкості перебігу процесів полімеризації, що зумовлює формування структури матеріалів зі значною кількістю дефектів.

Таблиця 1 – Порівняльні властивості епоксиполіефірних матеріалів з кобальтовим прискорювачем

Вміст поліефірної смоли у композиції	σ_a , МПа		τ , МПа		σ_3 , МПа	
	I	II	I	II	I	II
$q = 80$ мас.ч.	50,0	39,4	10,9	10,3	1,6	2,2
$q = 100$ мас.ч.	66,5	50,7	12,5	11,1	1,5	2,0
$q = 120$ мас.ч.	51,1	39,7	9,7	9,0	1,6	2,1

Примітка: I – матеріали без прискорювача; II – матеріали з прискорювачем

Отже, на основі проведених досліджень експериментально доведено, що для створення матриці з поліпшеними адгезійними властивостями і незначними залишковими напруженнями слід використовувати наступні інгредієнти:

- епоксидний олігомер марки ЕД-20 ($q = 100$ мас.ч.);
- поліефірна смола марки Norsodyne O 12335 AL ($q = 100$ мас.ч.);
- твердник Butanox-M50 ($q = 1$ мас.ч.);
- твердник ПЕПА ($q = 10$ мас.ч.).

Висновки. На основі результатів експериментальних досліджень можна констатувати наступне:

1. Встановлено, 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 ($q = 100$ мас.ч.), твердник Butanox-M50 ($q = 1$ мас.ч.) твердник ПЕПА ($q = 10$ мас.ч.). Температура зшивання композиції становить $T = 393$ К. Розроблений матеріал відзначається наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 66,5$ МПа, адгезійна міцність при зсуві – $\tau = 12,5$ МПа, залишкові напруження – $\sigma_3 = 1,5$ МПа.

2. Доведено, що введення кобальтового прискорювача за вмісту ($q = 0,1$ мас.ч.) до розробленої композиції призводить до погіршення показників адгезійних властивостей матеріалів і підвищення залишкових напружень. Такий матеріал відзначається наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 50,7$ МПа, адгезійна міцність при зсуві – $\tau = 11,1$ МПа, залишкові напруження – $\sigma_3 = 2,0$ МПа.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

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. Композиты на основе полимерных матриц и углеродно-силикатных нанонаполнителей. Квантово-механическое исследование механических свойств, прогнозирование эффекта усиления / Ю. Г. Яновский, Е. А. Никитина, С. М. Никитин, Ю. Н. Карнет // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2009. – Т. 15. – № 4. – С. 66-89.
4. Букетов А. В. Епоксидні нанокompозити: монографія / А. В. Букетов, О. О. Сапронов, В. Л. Алексенко. – Херсон : ХДМА, 2015. – 184 с.
5. Структурные уровни разрушения эпоксидных композитных материалов при ударном нагружении / [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.] // Физическая мезомеханика. – 2014. – Т. 17. – № 2. – С. 65-83.
6. 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.
7. Тхір І. Г. Фізико-хімія полімерів : навч. посібник / І. Г. Тхір, Т. В. Гуменецький. – Львів : вид. нац. універ. «Львівська політехніка», 2005. – 240 с.
8. Яковенко Т. Т. Модифікація ненасиченої полієфірної смоли полімерними добавками / 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.

REFERENCES

1. Polimerniye kompozitsionniye materialih: struktura, svoystva, tekhnologiya: ucheb. posobie / Kerber M. L., Vinogradov V. M., Golovkin G. S. i dr.; pod red. Berlina A. A. – SPb. : Professiya, 2008. – 560 s.
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. Yanovskiy Yu. G. Kompozitih na osnove polimernihkh matric i uglerodno-silikatnihkh nanopolniteley. Kvantovo-mekhanicheskoe issledovanie mekhanicheskikh svoystv, prognozirovanie ehffekta usileniya / Yu. G. Yanovskiy, E. A. Nikitina, S. M. Nikitin, Yu. N. Karnet // Mekhanika kompozitsionnihkh materialov i konstrukciy. – 2009. – T. 15. – № 4. – S. 66-89.
4. Buketov A. V. Epoksidni nanokompозити: monografiya / A. V. Buketov, O. O. Sapronov, V. L. Aleksenko. – Kherson : KhDMA, 2015. – 184 s.
5. Strukturniye urovni razrusheniya ehpoksidnihkh kompozitnihkh materialov pri udarnom nagruzhenii / [Stukhlyak P. D., Buketov A. V., Panin S. V., Maruthak P. O., Moroz K. M., Poltaranin M. A., Vukherer T., Kornienko L. A., Lyukshin B. A.] // Fizicheskaya mezomekhanika. – 2014. – T. 17. – № 2. – S. 65-83.
6. 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. – R. 696-701.

7. Tkhir I. G. Fiziko-khimiya polimeriv : navch. posibnik / I. G. Tkhir, T. V. Gumenecjkiyj. – Ljviv : vid. nac. univer. «Ljvivs'jka politehnika», 2005. – 240 s.

8. Yakovenko T. T. Modifikaciya nenasichenoї poliefirnoї smoli polimernimi dodatkami / T. T. Yakovenko, T. G. Babakhanova, I. V. Slimakovs'jkiyj // Visnik Nacional'nogo universitetu «Ljvivs'jka politehnika». – 2004. – № 516 : Khimiya, tekhnologiya rechovin ta ikh zastosuvannya. – S. 178-181.

Браїло Н.В. РАЗРАБОТКА ЭПОКСИПОЛИЭФИРНОЙ МАТРИЦЫ С УЛУЧШЕННЫМИ АДГЕЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НАДЕЖНОСТИ ЭКСПЛУАТАЦИИ ДЕТАЛЕЙ СУДОВЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

Исследованы адгезионные свойства и остаточные напряжения композиционных материалов на основе эпоксидного связующего с добавлением полиэфирной смолы. Для полимеризации композиции использовали два отвердителя Бутанокс-М50 и полиэтиленполиамин. Экспериментально установлено оптимальное соотношение полиэфирной смолы Norsodyne O12335 AL с эпоксидным олигомером марки ЭД-20 и разработана матрица на их основе с повышенными адгезионными свойствами следующего состава: эпоксидный диановый олигомер марки ЭД-20 ($q = 100$ масс.ч.), полиэфирная смола Norsodyne O 12335 AL ($q = 100$ масс.ч.), отвердитель Butanox-M50 ($q = 1$ масс.ч.) отвердитель полиэтиленполиамин ($q = 10$ масс.ч.). Матрица отличается следующими свойствами: адгезионная прочность при отрыве – $\sigma_a = 66,5$ МПа, адгезионная прочность при сдвиге – $\tau = 12,5$ МПа, остаточные напряжения – $\sigma_o = 1,5$ МПа. В то же время, исследовано влияние кобальтового ускорителя на свойства разработанной матрицы. Установлено ухудшение показателей адгезионных свойств при добавлении выбранного ускорителя.

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

Brailo N.V. DEVELOPMENT OF EPOXY POLYETHER MATRIX WITH IMPROVED ADHESION PROPERTIES TO IMPROVE THE RELIABILITY OF PARTS OF SHIP POWER PLANTS

We studied the adhesion properties and residual stresses of composite materials based on epoxy binder with the addition of the polyester resin. For the polymerization of the composition used two hardener Butanox-M50, and polyethylene polyamine. Experimentally established optimum ratio of polyester resin Norsodyne O12335 AL epoxy oligomer ED-20 brand and developed a matrix based on them with increased adhesion of the following composition: bisphenol epoxy oligomer brand ED-20 ($q = 100$ parts by weight), polyester resin Norsodyne O 12335 AL ($q = 100$ parts) curing agent Butanox-M50 ($q = 1$ parts) polyethylenepolyamine hardener ($q = 10$ parts). The matrix has the following properties: adhesion strength in the separation – $\sigma_a = 66,5$ MPa, the adhesive shear strength – $\tau = 12,5$ MPa, residual stresses – $\sigma_r = 1.5$ MPa. At the same time, to study the effect on the properties of cobalt accelerator developed matrix. It was found deterioration in the adhesive properties by the addition of an accelerator selected.

Keywords: epoxy composite, a polyester resin, a polymer curing agent, adhesive properties.

© Браїло М. В.

Статтю прийнято
до редакції 02.10.15