

УДК 541.127:542.968

С. М. Савін, Т. В. Боровська, Ю. М. Анісімов

Одеський національний університет, кафедра загальної хімії та полімерів,
вул. Дворянська 2, Одеса, 65026, Україна

ІНІЦІЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ТВЕРДНЕННЯ ЕПОКСИДНО-АКРИЛАТНИХ КОМПОЗИТІВ

Досліджено кінетику процесів сумісного тверднення композитів на основі епоксидних та ненасичених олігоестерних смол. Встановлені оптимальні умови формування полімерних композиційних матеріалів. Підвищення ударної міцності запропанованих матеріалів складає 1,5 – 2 рази у порівнянні з аналогічними традиційними склопластиками.

Ключові слова: пероксиди, ацетилацетонати, аміни, композити, олігомери.

Для отримання полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) широко застосовуються як ненасичені олігоестерні (ОЕС), так і епоксидні смоли (ЕС). Традиційний засіб отримання склопластиків припускає просичування склотканини або епоксидним, або олігоестерним зв'язуючим. ПКМ на основі епоксидних зв'язуючих мають декілька більшу міцність, теплостійкість, кращі електроізоляційні властивості. ПКМ на основі ненасичених олігоестерних смол мають меншу вартість, вони більш стійкі до дії води та сонечної радіації [1]. Можливість отримання ПКМ на основі сумісно відтверджених ОЕС та ЕС була показана ще у 1980-х рр. [2], але у теперішній час при виробництві склопластиків не застосовуються комбінації різних типів зв'язуючих.

У роботі [3], було виявлено, що композити, отримані при сумісному відтвердженні ОЕА та ЕС, у порівнянні з індивідуально відтвердженими смолами, мають значно більшу міцність при вмісті ЕС близько 30% та 70%. Такий ефект пояснюється особливістю структури композиту під час переходу від термодинамічної сумісності до несумісності складаючих полімерних компонентів. Наибільша ударна в'язкість отриманих композитів спостерігалась при таких складах, які, наймовірно, відповідають найбільшому змісту взаємопрониклих полімерних сіток (ВПС) як окремої термодинамічної фази. Але запропановані у роботі [3] композиції неможливо використовувати для получения склопластиків через дуже високу швидкість їх тверднення. Висока початкова швидкість сополімеризації ОЕС пояснюється впливом відтверджувача ЕС - поліетиленполіаміна (ПЕПА) на ініціюючу систему.

Метою даної роботи було визначення умов формування, які дозволяють одержувати склопластики на основі ЕС - ОЕС зв'язуючих при низьких температурах.

У якості ОЕС були вибрані поліглікольмалеїнатфталат (ПГМФ) с 33% стіролу (ПН-1) та ПГМФ с 30% триетиленглікольдіметакрилата (ПН-609 21М). У якості епоксидної складаючої застосовувались епоксидіанова (ЕД-20) та епоксирезорцинова (УП-637) смоли.

Для оцінки впливу ПЕПА на ініціюючі системи пероксид-ацетилацетонат перехідного металу, були досліджені процеси прискорення розкладу пероксидів

аміном у розчинах етилового спирту. Застосовувались такі пероксиди: пероксид бензоїла (ПБ), пероксид *n*-хлорбензойної кислоти (ПХБК), пероксид метилетилкетону (ПМЕК), гідропероксид кумолу (ГПК) та дікумилпероксид (ПДК). Усі вибрані пероксиди широко поширені та вживаються у виробництві у якості ініціаторів радикальної полімеризації. У якості аналога активаторів застосовувались ацетилацетонати цирконія (IV) (ТАЦ), кобальту (II) (ДАК), заліза (III) (ТАЗ), марганцю (III) (ТАМ). У якості низькомолекулярного аналогу ПЕПА – етилендіамін (ЕДА). Готувались розчини пероксиду, ТАЦ та ЕДА в етиловому спирті. Через кожні 30 хв. відбиралась проба та визначався зміст пероксида, який залишився, по методиці [4, с. 29-30]. Для оцінки активності ацетилацетонатів різних перехідних металів, були визначені реокінетичні константи сумісного тверднення ПН-609 21М та ЕД-20 біля 20°C (рис.) по методиці [5, с. 145].

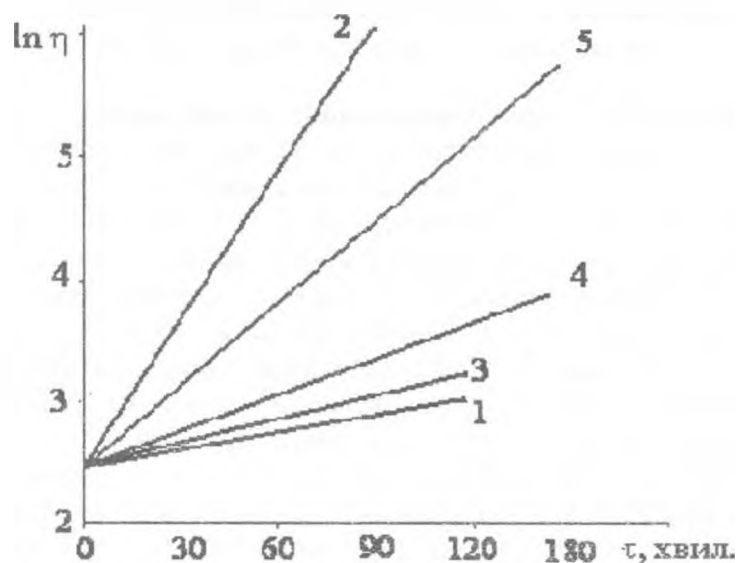


Рис. Залежність зміни логарифму динамічної в'язкості (Па·с) систем складу 50% ПН-609 21М – 50% ЕД-20 (12% ПЕПА) від часу відтверднення.

Ініціюючі системи: 1 — 0,5% ПБ- 0,5% ТАЗ; 2 — 0,5% ПБ- 0,5% ТАМ;
3 — 0,5% ПХБК- 0,5% ТАЗ; 4 — 0,5% ПХБК- 0,5% ТАМ; 5 — 1 % ПХБК- 5% ТАМ;
температура: $T = 20^{\circ}\text{C}$; швидкість зсуву: $\dot{\gamma} = 3 \text{ c}^{-1}$.

Таким чином, показано, що активність досліджених пероксидів зменшується у ряду: ГПК > ПДК > ПМЕК > ПБ > ПХБК, при цьому ГПК, ПДК і ПМЕК повністю розкладаються у присутності ТАЦ і ДЕА майже зразу. При 20°C ПБ та ПХБК у розчині етилового спирту (0,1 моль/л) повністю розкладаються на протязі 3-5 годин при концентраціях ТАЦ 0,05 моль/л та ЕДА 0,02 моль/л. При значно меншій концентрації ТАЦ та ЕДА, розклад пероксиду спочатку спостерігається достатньо швидко, але потім зупиняється.

У в'язкому середовищі ГПК, ПДК і ПМЕК також розкладаються за декілька хвилин у присутності ацетилацетонатів та ПЕПА. Активність ПБ вища у порівнянні з ПХБК, а ТАМ – вища у порівнянні з ТАЗ. При застосуванні ДАК відтверднення закінчується за декілька хвилин (рис.).

Для дослідження сумісного відтвердження з наповнювачем була вибрана ініціююча система ПХБК – ТАМ. Міцнісні характеристики отриманих ПКМ показані у таблиці. Найбільшу ударну міцність має композит на основі ПН-1 та УП-637, який був відтверджений при 25°C та витриманий при 120°C.

Таблиця

Характеристики армованих склотканиною композитів на основі відтверджених епоксидних та олігоестерних смол

Зв'язуюче	$T_{отв}, ^\circ C$	$a_{уд}$	$a_{уд}$
ПН-1 0,5% ПБ 0,5% ДАК	20	13	100
ПН-609 0,5% ПБ 0,5% ДАК	20	14	105
ЕД-20 12% ПЕПА	25	10	120
УП-637 18% ПЕПА	25	18	145
30% ПН-609 1% ПХБК 3% ТАМ 70% ЕД-20 — 18% ПЕПА	25	20	280
70% ПН-609 1% ПХБК 3% ТАМ 30% ЕД-20 — 18% ПЕПА	25	25	190
30% ПН-609 1% ПХБК 3% ТАМ 70% УП-637 — 24% ПЕПА	25	25	215
30% ПН-1 1% ПХБК 3% ТАМ 70% УП-637 — 24% ПЕПА	25 – 120	30	330

Примітка: модуль пружності скловолокна: $E_1 = 2,5 \cdot 10^5$ МПа; поверхневий натяг скловолокна: $\gamma_1 = 58$ мДж·м⁻²; $a_{уд}$ — ударна в'язкість зв'язуючого; $a_{уд}$ — ударна в'язкість композиту; вміст наповнювача: $m_1 = 0,5$ мас. долі.

Таким чином, при утриманні оптимальних концентрацій та температурного режиму тверднення, можливо отримання ПКМ на основі епоксидно-акрилатного зв'язуючого, які мають більшу міцність у порівнянні з традиційними епоксидними або акрилатними склопластиками.

Література:

1. Бунаков В. А., Головкин Г. С., Машинская Г. П. и др.; под ред. Головкина Г. С., Машинской Г. П. Армированные пластики. — М.: изд. МАИ, 1997. — 404 с.
2. Котляр Н. А., Задонцев Б. Г., Малейкович В. Г. Физико-механические свойства епоксидно-акрилатных взаимопроникающих полимерных сеток // Реакционноспособные олигомеры и композиционные материалы на их основе. Сб. научных трудов УКРНИИПЛАСТМАСС. — М.: НИИТЕХИМ, 1985. — С. 32 – 36.
3. Анисимов Ю. Н., Савин С. Н., Боровская Т. В. Формирование, пространственная структура и прочностные свойства полимерных материалов на основе совместноотвержденных епоксидных и олигоэфирных смол. // Вопросы химии и химической технологии. — 2002. — № 5, — С. 26 – 29.
4. Антоновский В. Л., Бузланова М. М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М.: Химия, 1978. — 300 с.
5. Малкин А. Я., Куличихин С. Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985.

Савин С. Н., Боровская Т. В., Анисимов Ю. Н.

Одесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

ИНИЦИИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНО-АКРИЛАТНЫХ КОМПОЗИТОВ

Резюме

Изучена кинетика процессов низкотемпературного отверждения композитов на основе эпоксидных и ненасыщенных олигоэфирных смол методом ротационной вискозиметрии. Определены оптимальные условия формирования полимерных композиционных материалов. Получены армированные стеклотканью композиты с ударной прочностью в 1,5-2 раза выше, чем у аналогичных традиционных стеклопластиков.

Ключевые слова: пероксиды, ацетилацетонаты, амины, композиты.

Savin S. N., Borovskaya T. V., Anisimov Y. N.

Odessa National University, Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanska St.2, Odessa, 65026, Ukraine

INITIATION OF HARDENING EPOXY-ACRYLATE COMPOSITE

Summary

The kinetics of cooperative composites on the basis of epoxy and unsaturated olygoester resins are investigated. The new type of binding to obtain filled polymer composites is proposed. The increase of impact strength for proposed materials made is 1,5 - 2 times highes then for as similar conventional polymer composites.

Key words: peroxydes, acetylacetonates, amines, composite, olygomers.