



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „ПОЛИМЕРНО ИНЖЕНЕРСТВО”

инж. Андрей Берев Матев

**Стъклоусилени композитни материали на основата на
полиуретанакрилатна водна дисперсия**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор” по научна
специалност 5.10. Химични технологии
(Технология и преработка на пластмаси и стъклопласти)

Научни ръководители: Доц. П. Велев

Prof. Dr. rer. nat. M. Herzog

Научно жури:

1. проф. д-тн инж. Николай Дишовски (ХТМУ) - председател, рецензент
2. проф. д-хн. Румяна Величкова (ИП-БАН) - рецензент
3. доц. д-р инж. Маргарита Натова (ИМ-БАН)
4. доц. д-р инж. Мартин Раденков (ТУ-София)
5. доц. д-р инж. Петър Велев (ХТМУ)

София, 2017

Дисертационният труд е написан на 91 страници, съдържа 44 фигури, 6 снимки и 8 таблици. Цитирани са 93 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на научен съвет на научното звено на катедра „ПОЛИМЕРНО ИНЖЕНЕРСТВО”, състояло се на 13.07.2017.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 26.10.2017 от 14.00 часа в зала 431, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересуващите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Настоящата дисертационна работа е разработена и написана по време на работата ми в Technische Hochschule - Wildau, Германия. Бих искал да се възползвам от възможността да благодаря на всички, които направиха този престой и разработване на дисертацията ми възможни.

*Сърдечно благодаря на научните ми ръководители
Доц. Петър Велев и Prof. Dr. Michael Herzog
за ценните напътствия, съвети и подкрепа при разработването
и оформянето на дисертационната работа.*

*Благодаря на Prof. Dr. Michael Herzog,
проф. дтн. Санчи Ненкова и Prof. Dr. rer. nat. Gerhard Behrendt за гласуваното доверие,
компетентната помощ и конструктивните забележки
при оформянето на дисертационната работа.*

*Благодаря на колегите си от Technische Hochschule – Wildau
за направените измервания, отзивчивост и съвети по време на цялостната
ни работа – сърдечни благодарности на Кирил Димитров, Весела Стойчева, Uta Knoll
и Eckhart Kornejew.*

*И не на последно място специални благодарности
на семейството ми.*

СЪДЪРЖАНИЕ

Използвани съкращения	5
I. ВЪВЕДЕНИЕ.....	6
II. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННАТА РАБОТА.....	7
III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ	8
1. Използвани материали.....	8
2. Изработване на опитни образци	9
3. Охарактеризиране свойствата на ВПУА олигомери	13
4. Свойства на UV- втвърдяващи се композити изготвени с ВДПУА олигомери	24
5. Свойства на композити изготвени със смесени матрици.....	34
IV. ИЗВОДИ	43
VI. ПУБЛИКАЦИИ, СВЪРЗАНИ С ТЕМАТА НА ДИСЕРТАЦИЯТА	46

Използвани съкращения

ПУ- Полиуретан

ВДПУА - Вододиспергиран полиуретан акрилат

ЕГ - Експандиран графит

ФГЛ - Функционализирани графенени листове

МСВНТ - Окислени многостенни въглеродни нанотръби

ПАВ - Повърхностно активни вещества

DMBA - 2,2- диметил-1-пропанкарбонова киселина

DBTL - Дибутилкалайдилаурат

HEA - 2-хидроксиетилакрилат

HEMA- 2- хидроксиетилметакрилат

TDI- Толуен диизоцианат

NDI- Нафтален-1,5 диизоцианат

MDI- Метиленидифенилдиизоцианат

HDI- Хексаметилендиизоцианат

HMDI- Хидрогениран MDI

IPDI- Изофорон диизоцианат

TEA- Триетиламин

NMP- N-метил-2-пиролидон

ROP- Полимеризация с отваряне на пръстена

FRP- Стъклоусилени композити

PO- Пропиленов оксид

PVC- Поливинилхлорид

ДСК- Диференциално сканираща калориметрия

ГПХ- Гелпроникваща хроматография

УВ- Ултравиолетово лъчение

NCO- Изоцианатна група

I. ВЪВЕДЕНИЕ

Полимерите са заменили много от конвенционалните материали в различни области на приложение. Това е било възможно, защото в сравнение с конвенционалните материали, те притежават ред предимства, като лесна обработка и висока производителност, при по-ниски производствени разходи и т.н. Значителен дял от световната полимерна индустрия се заема от влакноусилените композитни материали. Техните уникални свойства и висока ефективност са добре известни и документиранни.⁽¹⁾

През последните години активно се изследва възможността за комбиниране на свойствата на водни полиуретанови дисперсии и водни акрилатни дисперсии. Разработват се както състави, получени чрез механично смесване на двата олигомера в различни съотношения, така и хибридни водни полиуретанакрилатни дисперсии, получени чрез емулсионна (или миниемулсионна) полимеризация на акрилатни мономери или в полиуретанова водна дисперсия, или по време на синтез на полиуретана. Получените полиуретан-акрилатни водни дисперсии могат да се използват за получаване на филмообразуващи продукти и адхезиви, както и за получаване на различни композитни материали, като стъклопласти и нанокompозити, съдържащи различни наноразмерни пълнители, които придават специфични свойства на смесите и се очаква да положат началото на атрактивна насока за по-нататъшни проучвания, включващи тези дисперсии.

Напредъкът в проучванията за производство на полиуретанакрилатни водни дисперсии чрез UV-иницирана непрекъсната емулсионна полимеризация, както и изследванията в областта на автоомрежващите системи би допринесъл за разширяване на областите на приложение на полиуретан-акрилатите и за разработване на композитни материали с нови свойства и приложения.⁽²⁾

ТЕЗА

Полиуретанакрилатните водни дисперсии са подходящи за разработване на нови стъклоусилени композитни материали със специфични свойства.

II. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННАТА РАБОТА

Целта на дисертационния труд е да се разработят и охарактеризират стъклоусилени композитни материали, съставени от UV-втвърдяваща се полиуретан-акрилатна матрица на водна основа.

За изпълнение на тази работа са поставени следните цели и задачи:

1. *Да се синтезира диспергиран във вода полиуретан акрилат (ВДПУА).*
2. *Да се охарактеризира синтезирания продукт и да се сравнят качествата му с тези на други подобни продукти, предлагани на пазара.*
3. *Да се изработят стъклопласти, базирани на синтезирания ВДПУА и продуктите на Covestro и да се сравнят техните свойства.*
4. *Да се изследва възможността за подобряване на експлоатационните свойства и разширяване на областта на приложение на синтезирания ВДПУА чрез създаване на взаимно проникващи полимерни мрежи с други термореактивни олигомери.*

III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

1. Използвани материали

1.1. Материали за синтез на ВДПУА

- Полиетерполиол (Lupranol 1000/1), който е полипропиленгликол с $M=2000\text{g/mol}$ доставен от BASF Polyurethanes GmbH, Lemförde, Germany. Представява безцветна течност с нисък вискозитет при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 325 mPa.s , ОН-число 55 mg KOH/g , плътност при 25°C $1,00\text{ g/cm}^3$ и точка на възпламеняване $160\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Хексаметилендиизоцианат (HDI) доставен от Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany. Нисковискозен алифатен полиизоцианат с еквивалентно тегло 179, вискозитет при $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ $730 \pm 100\text{ mPa.s}$, плътност $1,15\text{ g/cm}^3$, NCO съдържание $23,5 \pm 0,5\text{ \% by wt.}$, точка на възпламеняване $203\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Диметилолбутанова киселина (DMBA), доставена от Sigma Aldrich Chemie GmbH. Бяло прахообразно, кристално вещество с обща формула $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$, молекулна маса $148,16\text{ g/mol}$, температура на топене $107\text{-}115\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- 2-Хидроксиетилметакрилат (HEMA), доставен от Sigma Aldrich Chemie GmbH. Безцветна течност с обща формула $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$, молекулна маса $130,14\text{ g/mol}$, плътност $1,073\text{ g/cm}^3$, точка на кипене $67\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Триетиламин (TEA), доставен от Sigma Aldrich Chemie GmbH. Прозрачна, безцветна течност с обща формула $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, молекулна маса $101,19\text{ g/mol}$, плътност $0,727\text{ g/cm}^3$, точка на кипене $88\text{-}89\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Дибутилкалаендилаурат (PC CAT T12), доставен от Performance Chemicals Handels.
- Ацетон, доставен от Sigma Aldrich Chemie GmbH.
- Н-метил-2-пиролидон (NMP), доставен от Sigma Aldrich Chemie GmbH.
- 2-Хидроксиетилакрилат (HEA), доставен от Sigma Aldrich Chemie GmbH. Безцветна течност с обща формула $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$, молекулна маса $116,12\text{ g/mol}$, плътност $1,011\text{ g/cm}^3$, точка на кипене 97°C .
- Фотоинициатор (Irgacure 500), доставен от BASF Schweiz AG, Germany.

1.2. Материали за изработване на стъклоусилени ламинати на база ВДПУА матрици

- ВДПУА 2689-Bayhydrol UV 2689 – анионна , УВ втвърдяваща полиуретанова дисперсия, Bayer Material Science AG.
- ВДПУА 2317-Bayhydrol UV 2317 – уретанакрилатна дисперсия, Bayer Material Science AG.
- ВДПУА 3- NCO:OH - 1,75:1
- I-500 – IRGACURE 500 е течна смес от два фотоинициатора. Използва се за инициране на фотополимеризация, Ciba Specialty Chemicals Inc., Basle.
- Стъклени платове (покрити със силан) с тегло 81 g/m², 163 g/m² and 660 g/m², доставени от XP – Textiles GmbH.

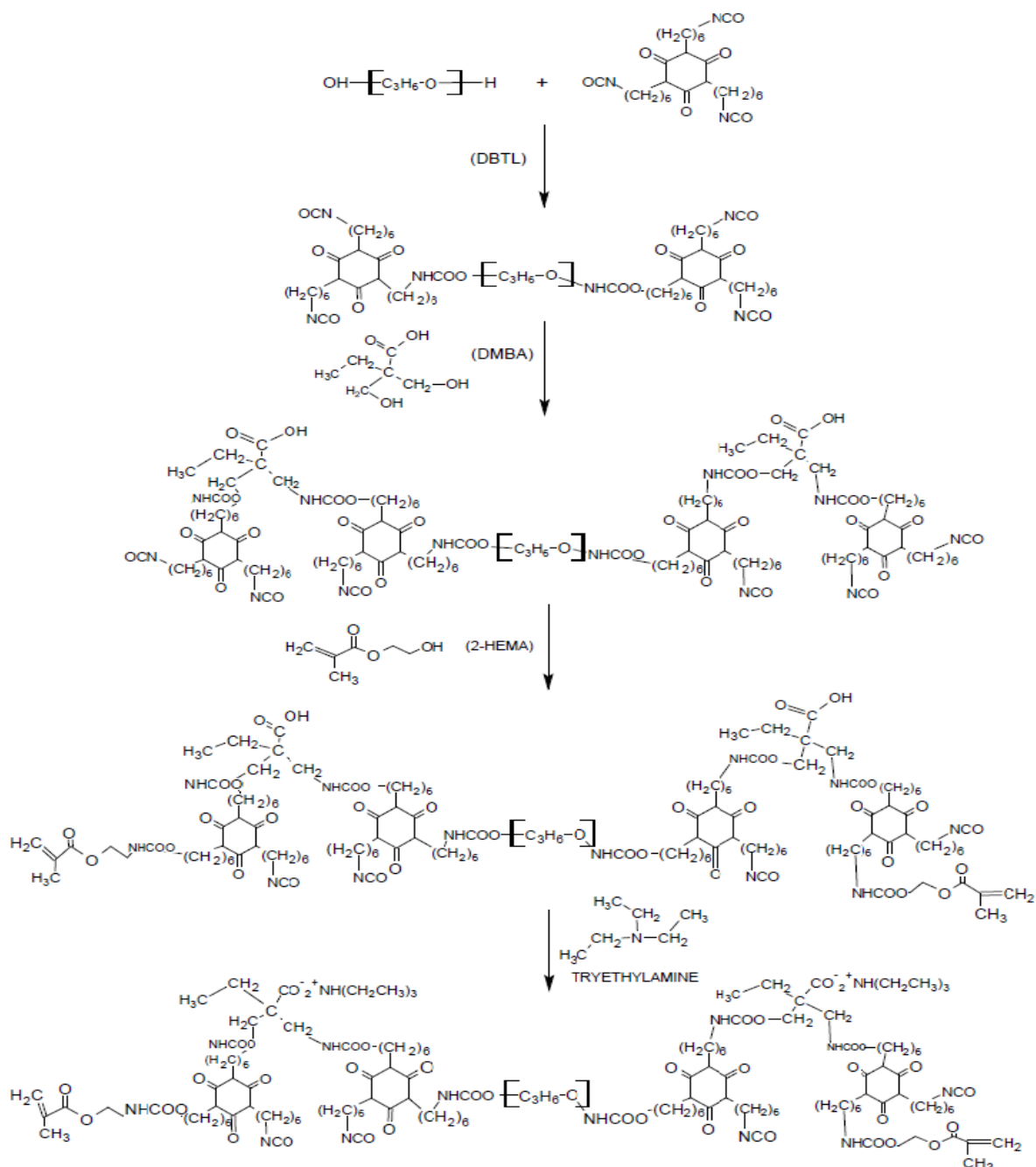
1.3. Използвани материали за стъклоусилени ламинати на база смесени матрици

- ВДПУА 2317-Bayhydrol UV 2317 – Уретанакрилатна дисперсия, Bayer Material Science AG.
- I-500 – IRGACURE 500 е течна смес от два фотоинициатора. Използва се за инициране на фотополимеризация, Ciba Specialty Chemicals Inc., Basle.
- Ненаситена полиестерна смола DISTITRON[®] 429 и метил етил кетон пероксид МЕКП, доставен от NMS – Faserverbundwerkstoffe, Germany.
- Стъклени платове (покрити със силан) с тегло 81 g/m², 163 g/m² and 660 g/m², доставени от XP – Textiles GmbH.

2. Изработване на опитни образци

2.1. Синтез на ВДПУА олигомер

Схема на синтез представена на *Фигура 1*.



Фигура 1. Схема на етапите на синтезиране на ВДПУА.

Синтезът е извършен в следната последователност:

В първия етап на процеса определено количество полиетер полиол Лупранол 1000 и Хексаметиленизоцианурат (HDI) са прибавени в четиригърлена колба с механична бъркалка термометър и хладник, след което дибутилбискапаен лауреат е добавен като катализатор и сместа е загрята до 45- 50 °С за 1 час за изготвяне на –NCO преполимер. На втория етап гореспоменатият преполимер е реагирал на 80- 85 °С за още 30 минути с определено количество диметилолбутанова киселина (DMBA) разтворена в малко

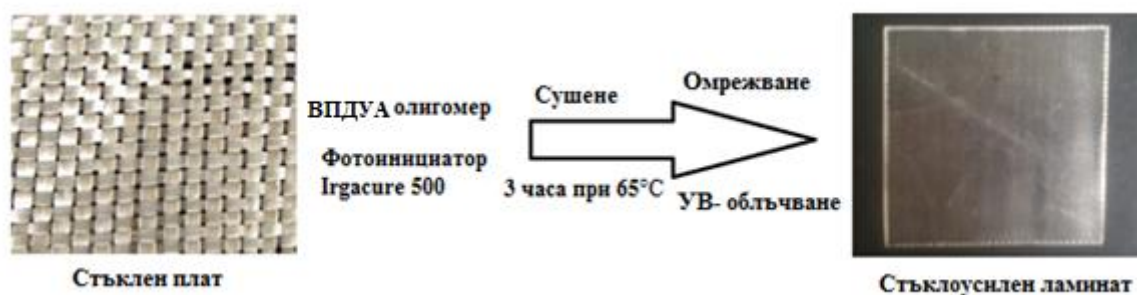
количество Н- метил пиролидон. Третият етап включва охлаждане до 50 °С , след което в системата се добавя хидроксиетилметакрилат 2-НЕМА и реагира на 45- 50 °С за 1,5 часа. Четвъртият етап се състои от добавяне на триетиламин (ТЕА) с цел неутрализиране на диметилолбутанова киселина (DMBA), за което температурата се понижава до 40°C и реакцията продължава още 30 минути. И пети етап - диспергиране на сместа в дейонизирана вода и 1 % диетаноламин.

2.2. Композитни материали на база ВДПУА матрици

Стъклоусилените композитни материали са изготвени чрез ръчно нанасяне на вододиспергираните олигомери ВДПУА, ВДПУА 2317, ВДПУА 2689, служещи за матрици върху стъклени платове с тегло 81, 163, 660 g/m², изсушени за 3 часа при 65°C. Поради използването на водата като разтворител в тази система процесът на сушене е необходим за изпаряване на водата преди излагането на ламината на УВ светлина и последващото му втвърдяване. По време на премахването на водата от дисперсията е налично физично омрежване, поради високата молекулна маса на преполимера. След процеса на сушене, материалът се подлага на УВ лъчение от лампа с мощност 400W в УВ-А спектъра и разстояние между пробите и УВ източника от 15 cm. По този начин се активира фотоинициатора (I-500) и радикалите, необходими за полимеризацията могат да бъдат произведени. Формираните радикали реагират с акрилатната двойна връзка на мономерите и олигомерите, формирайки полимер чрез омрежване. По този начин е изготвен стъклоусиленият ламинат. Механизмът на активиране на фотоинициатора и изготвянето на стъклоусилените ламинати са показани на *Фигура 2*, а съдържанието на изходните суровини в Таблица 1:

Таблица 1. Изходни суровини

Проба	ПР 1	ПР 2	ПР 3	ПР 4	ПР 5	ПР 6	ПР 7	ПР 8	ПР 9
Матрица	ВДПУА	ВДПУА 2317	ВДПУА 2689	ВДПУА	ВДПУА 2317	ВДПУА 2689	ВДПУА	ВДПУА 2317	ВДПУА 2689
Стъклен плат g/m ²	81	81	81	163	163	163	660	660	660



Фигура 2. Процес на изготвяне на композитите

2.3. Композитни материали на база смесени матрици

Първоначално са изготвени четири типа смесени матрици за производството на съклоусилени композити (съклопласти) от ненаситена полиестерна смола (НПС) и различно процентно съдържание (20 %, 40 %, 60 %, 80 %), спрямо масата на НПС вододиспергиран полиуретанакрилатен олигомер (ВДПУА 2317), което се осъществява чрез добавяне при разбъркване на амоняк към ненаситената полиестерна смола до достигане на рН 7,5 след което се добавя метил етил кетон пероксид (МЕКП) като втвърдител за НПС и фотоинициатор (I- 500) за вододиспергирания полиуретанакрилат.

Съдържанието на изходните суровини е представено в Таблица 2:

Таблица 2. Изходни суровини

Проба N	Тегло на съкления плат, g/m ²	НПС 429 [m%]	ВДПУА 2317 [m%]	Втвърдител-МЕКП [m%]	Фотоинициатор I- 500 [m%]
1	81	81,43	16,29	1,63	0,65
2	81	69,65	27,85	1,39	1,11
3	81	60,83	36,50	1,22	1,45
4	81	53,99	43,20	1,08	1,73
5		98		2	
6			96		4
7	163	81,43	16,29	1,63	0,65
8	163	69,65	27,85	1,39	1,11
9	163	60,83	36,50	1,22	1,45
10	163	53,99	43,20	1,08	1,73
11		98		2	
12			96		4

Съклопластите са изготвени от ненаситена полиестерна смола 429, МЕКП, ВДПУА 2317 и I- 500. Поради наличие на вода в системата преди да се използва УВ лъчение

материалът се подлага на сушене 10 мин. при 80°C, след което се облъчва за 30 сек. със светлина от УВ лампа (основна дължина на вълната 365 nm, мощност на лампата 400 W, спектър на УВ-А емисии 1200 мВ/м² и разстояние между пробата и центъра на УВ източника 10 см), в следствие на което I-500 се активира и протича омрежване на полиуретан-акрилата. В същото време протича и омрежването на ненаситената полиестерна смола, в резултат на което се получават взаимно проникващи полимерни мрежи. Технологичният метод за изготвяне на стъклопластите е онагледен на *Фигура 3*:



Фигура 3. Технологичен метод за изготвяне на стъклопластите

3. Охарактеризиране свойствата на ВДПУА олигомери

По описаната схема са изготвени 4 вида ВДПУА, които се отличават по $E_{q(OH)}:E_{q(NCO)}$, показано в Таблица 3. Един от най-важните показатели на водните дисперсии, свързан с възможностите за тяхното приложение е тяхната концентрация. Затова първоначално е определено количеството твърдо вещество в тях.

Количество сухо вещество

При 120°C в продължение на 48 часа са изсушени проби от 4-те синтезирани олигомера и една проба от ВДПУА 2317. Резултатите, получени след сушене на пробите са представени в Таблица 4.

Таблица 3: Количество твърдо вещество

Проба	ВДПУА 1	ВДПУА 2	ВДПУА 3	ВДПУА 4	ВДПУА 2317
$E_{q(OH)}:E_{q(NCO)}$	1 : 1.8	1 : 2.0	1 : 2.2	1 : 2.4	
ω [%]	28.85	28.55	29.19	29.82	38.69

От получените резултати може да се стигне до извода, че вододиспергираният полиуретанакрилатен олигомер е приблизително 30% воден разтвор. От направената справка с литературата е установено, че оптималната концентрация е между 10-40% като най-добри резултати дават разтворите между 30-40%⁽⁸⁴⁾. Тези твърдения не са вследствие изпитването на такъв вид водни дисперсии при изготвянето на УВ втвърдяващи се композити, при които след процесът на сушене количеството изпарена вода от дисперсиите се отразява върху разпределението на матрицата в композитите.

В процеса на работа бе установено, че ВДПУА 3 визуално и като стабилност на дисперсията във времето е най-близка до заводския продукт ВДПУА 2317. Освен това този състав се втвърдява най-бързо под действие на ултравиолетова светлина. Ето защо ние избрахме за следващите експерименти да работим само с ВДПУА 3, който за по-кратко в следващите коментари ще бъде именуван само ВДПУА.

На *Фигура 4* е показан външният вид на ВДПУА и на два продукта на фирмата Covestro – Bayhydrol 2317, Bayhydrol 2689.



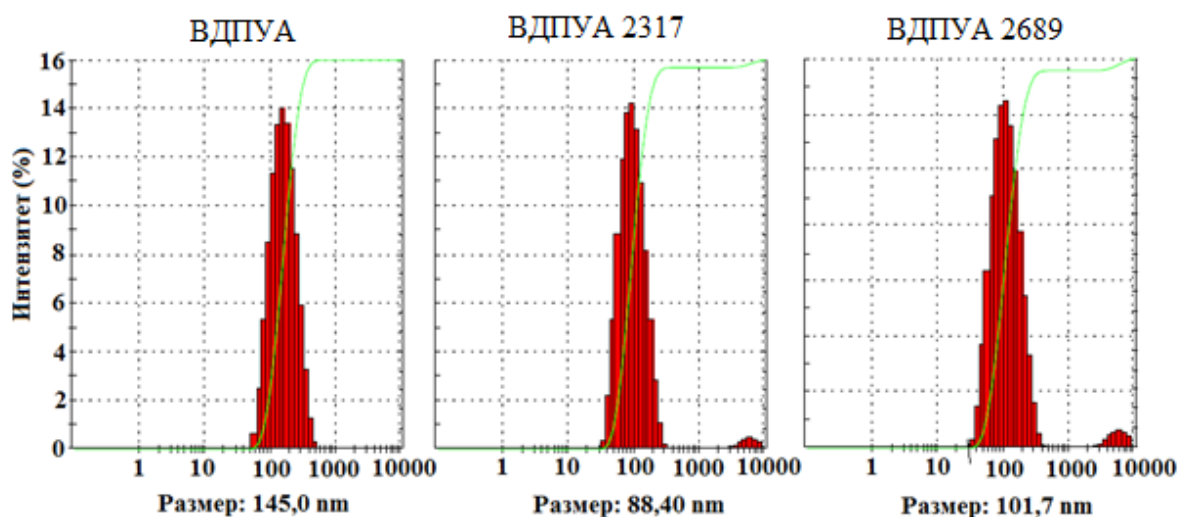
Фигура 4. Изглед на ВДПУА и продуктите на Covestro

От снимката е видно, че не може да бъде направена разлика между материалите. И трите материала представляват стабилна във времето водна дисперсия.

Размер на частиците

Полиуретановите дисперсии имат размер на частиците от 20 до 200 nm. Тези частици са с висока повърхностна енергия, която може да се нарече движеща сила за получаването на филм след изпаряване на водата. На практика полиуретановите дисперсии често се съхраняват в продължение на шест или повече месеца преди употреба. Срокът на годност на тези колоидни системи се влияе от разпределението на частиците им по размер. Поради вида на йонните групи, е необходимо минимално йонно съдържание, за да се получи стабилна полиуретан-йономерна дисперсия.⁽⁸³⁾

Получените данни от определянето на размера на частиците са представени на *Фигура 5*:



Фигура 5. Размер на частиците на ВДПУА и на продуктите на Covestro

Полученият резултат за средния размер на частиците на синтезирания ВДПУА е 145 nm. Размерът е по-голям от този на ВДПУА 2317 (88,40 nm) и ВДПУА 26893 (101,7 nm), но все пак синтезираният олигомер съдържа частици в границите на допустимата големина. ВДПУА е добре диспергиран и стабилизирен и ще притежава срок на годност от шест или повече месеца.

ВДПУА дисперсията е стабилизирана чрез формирането на двоен електрически слой между йонните компоненти, които присъстват в полиуретановият скелет. Намесата на

електрически двойни слоеве с различна отблъскваща способност на частиците води до механизъм за стабилизиране на дисперсията.

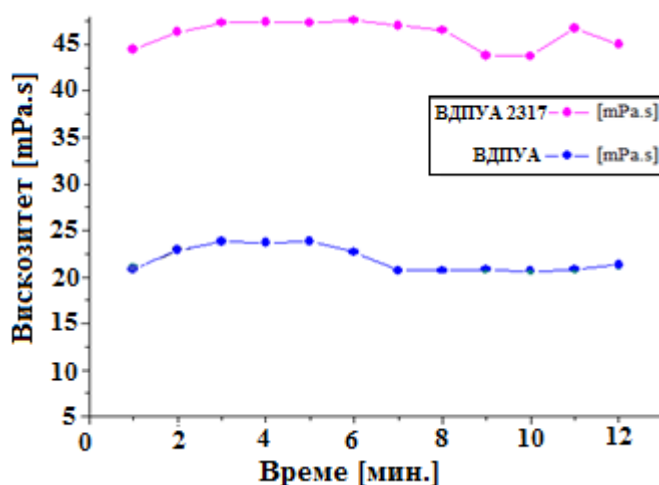
Колоидната стабилизация е основна поради електростатичното и стеричното стабилизиране или комбинацията от двете. От получените резултати за размера на частиците може да се направи изводът, че количеството на йонните центрове е обратно пропорционално на размера на частиците.

Добре е да се знае, че размерът на частиците оказва директен ефект върху стабилността на полиуретановите дисперсии. Тези съдържащи по-големи частици се утаяват лесно и като резултат от това губят своята стабилност⁽⁸⁵⁾.

Данните също показват, че се наблюдава единствен пик, определящ отсъствието на акрилни мономери в дисперсията и потвърждаващ съполимеризацията между полиуретановата и акрилатната компонента в дисперсиите, свойствата на които са разгледани в предишно изследване.

Вискозитет

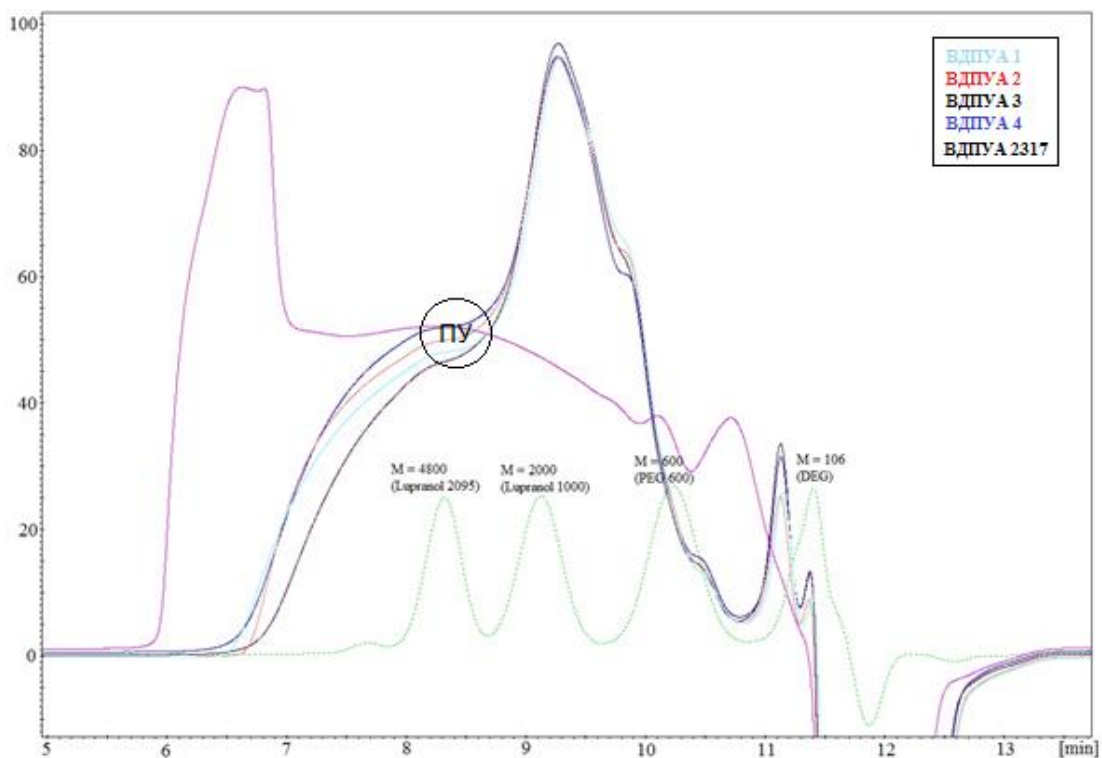
Резултатите, получени от изследването на ВДПУА олигомерите за определяне на вискозитета са показани на *Фигура 6*. От стойностите за ВДПУА може да се съди, че ниският вискозитет би допринесъл за по- лесното нанасяне и разпределяне на ВДПУА олигомера върху стъклените платове, ползвани за изработване на стъклоусилени ламинати, но се очаква да окаже влияние върху процеса на сушене и равномерното разпределение на матрицата след сушенето.



Фигура 6. Вискозитет на ВДПУА олигомери

Гел проникващата хроматография (ГПХ)

Гел проникващата хроматография (ГПХ) е част от течната хроматография. При използването на ГПХ може да бъде установена молекулната маса на вещества намиращи се в разтвор. Ефектът на разделяне на молекулите не се основава на процеса на филтрация, а на различния дифузионен момент на различните по големина молекули. По-големите молекули имат по-малко време на задържане от по-малките. По този начин може да бъде определена големината на молекулите на изследвания материал.

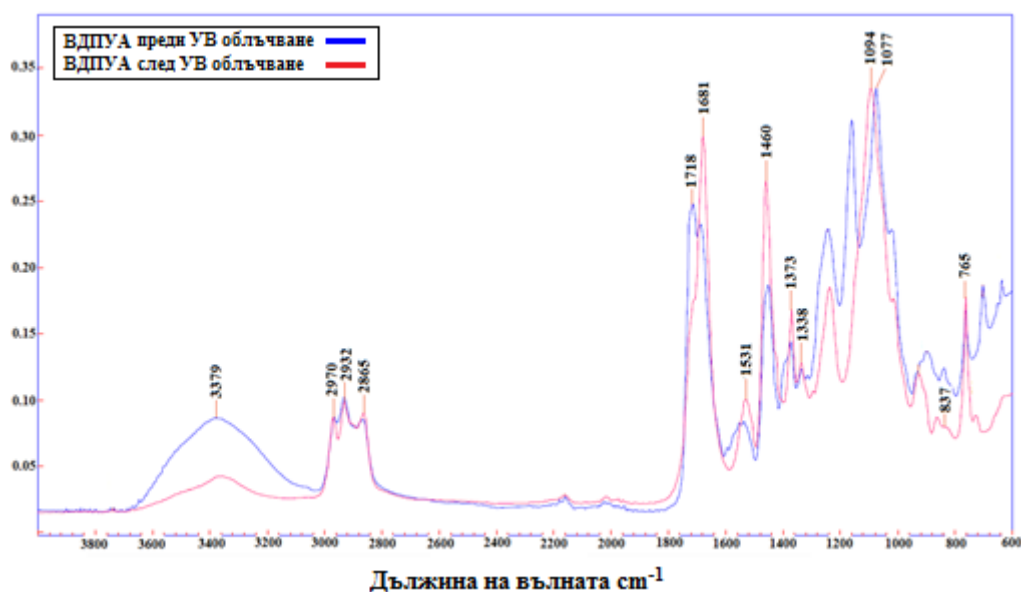


Фигура 7. ГПХ спектър на ВДПУА олигомери и ВДПУА 2317.

От Фигура 7 се вижда, че серията олигомери ВДПУА имат пик при 9 мин. и 20 сек., което се дължи на остатъчният полипропиленгликол (Lupranol 1000), използван при синтеза на олигомерите. Това се потвърждава и от направената масспектроскопия. Полегатият пик, започващ около 7 мин. и свършващ при 10 мин. с изразен максимум при 8 мин. и 20 сек. се дължи на полиуретановите частици в олигомера, които имат приблизителна молекулна маса $M = 4500$. При ВДПУА 2317 има пик, който отговаря на вещество с голяма молекулна маса $M = 30\,000$ (6 мин. и 30 сек.), за съжаление е трудно да се определи точният вид на материала, поради търговската тайна за използваните

продукти при получаването на ВДПУА 2317. Полегатият пик на ВДПУА 2317 се засича с този на олигомерите, което доказва наличието на полиуретанови молекули.

Степен на протичане на полимеризационната реакция

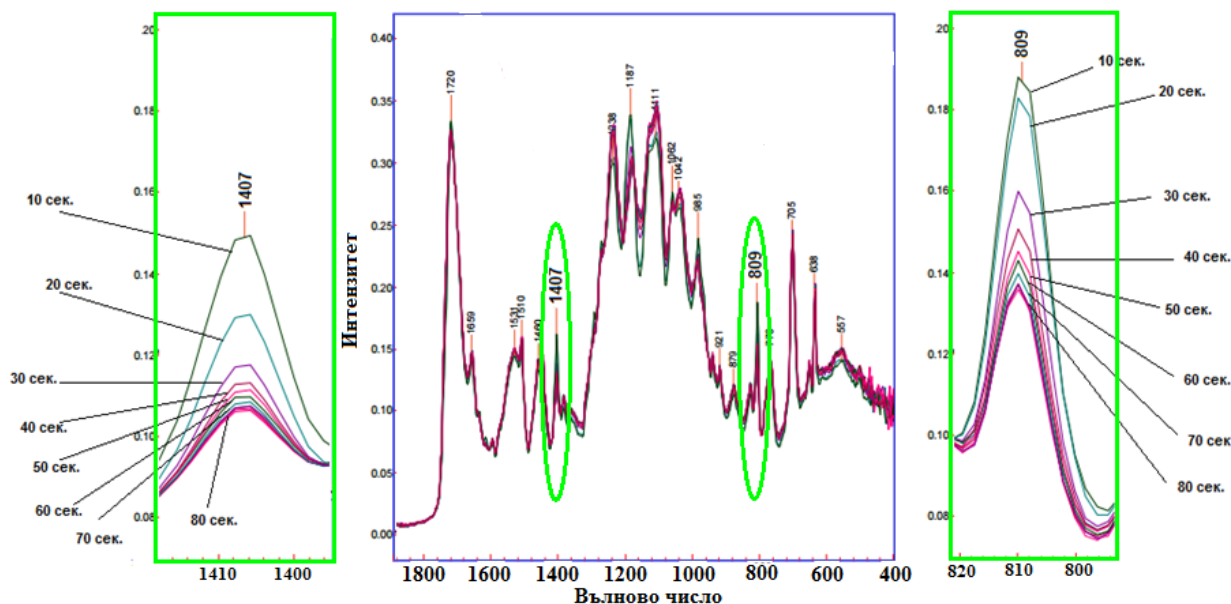


Фигура 8. Инфрачервен спектър на ВДПУА преди и след омрежване

Инфрачервеният спектър показан на *Фигура 8* се използва за проверка на степента на протичане на полимеризационната реакция. Протичащото взаимодействие се потвърждава от отсъствието на NCO ивица при 2255 cm^{-1} и наличието на N-H ивица при 3362 cm^{-1} . От получените резултати при проведеното изследване на материалите може да се заключи, че изоцианатните NCO групи и OH групите на полиолите са реагирали помежду си, образувайки NHCOO и няма наличие на остатъчни NCO групи. Освен това наличието на ивица при 1682 cm^{-1} е характеристика за уретанова група C=O. Ивицата, наблюдавана при 1531 cm^{-1} принадлежи на C-NH групата на уретана. Силно изразените ивици при 2970, 2863, 1462 и 1373 cm^{-1} са свидетелство за наличие на C-H асиметрични и симетрични вибрации, както и на асиметрични и симетрични CH_3 колебания. Спектърът на полимерната матрица показва широк пик при 3375 cm^{-1} дължащ се на OH групите, принадлежащи на 2-НЕМА, използван при синтеза на олигомера. Пикът при 1715 cm^{-1}

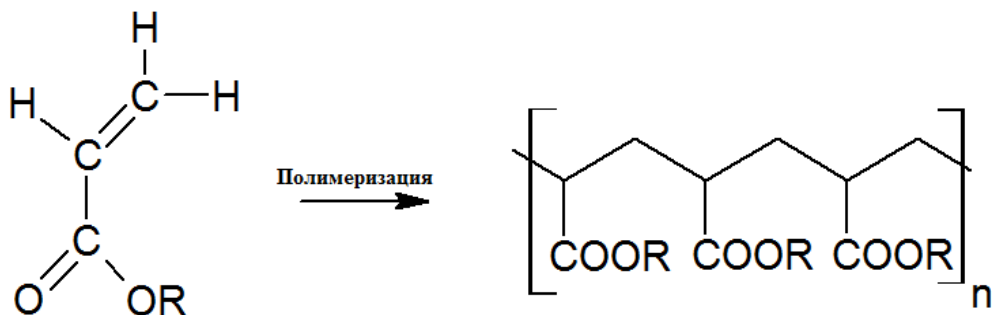
охарактеризира карбониловата група ($C=O$). Намалването на интензитета на пика при 922 cm^{-1} е резултат от протеклата полимеризация, докато двойната акрилатна връзка ($CH_2=CH$) не се прекъсне.

Структурни промени при омрежване с УВ- светлина



Фигура 9. Промяна на структурата на ВДПУА олигомер при омрежване

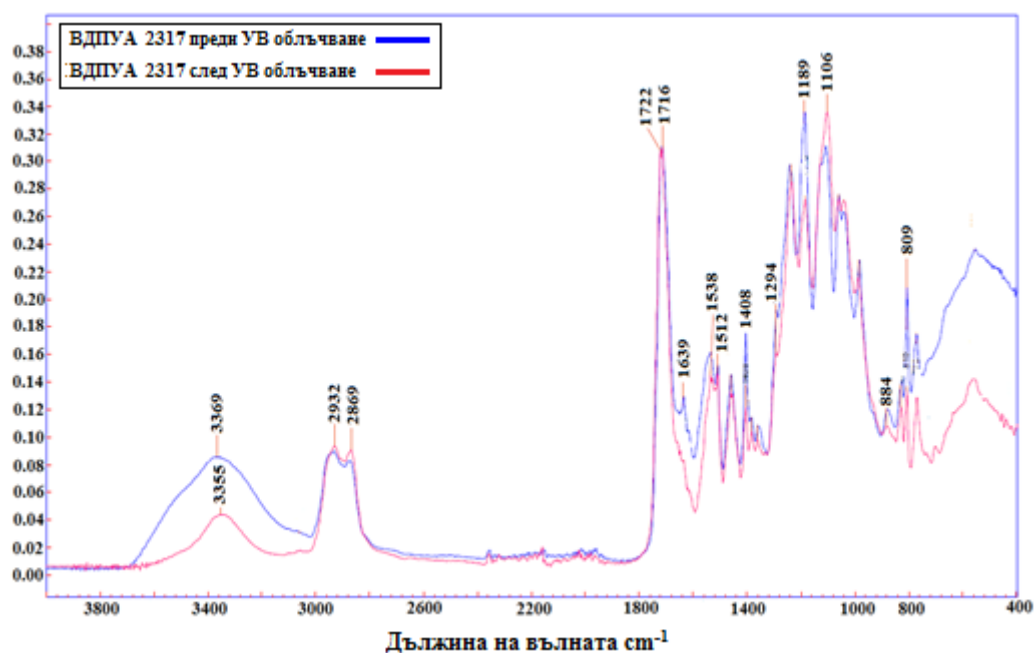
От резултатите, показани на *Фигура 9* може да се види намаляването на интензитета на ивиците при 1407 cm^{-1} и 809 cm^{-1} , което дава основание да се смята, че УВ втвърдяването е протекло напълно. Изчезването на тези ивици говори за разрушаването на двойните винилови връзки. Опростена химична реакция на реакционен процес на УВ базирана радикална полимеризация на акрилна смола при разрушаване на двойната $C=C$ връзка е представена на *Фигура 10*.



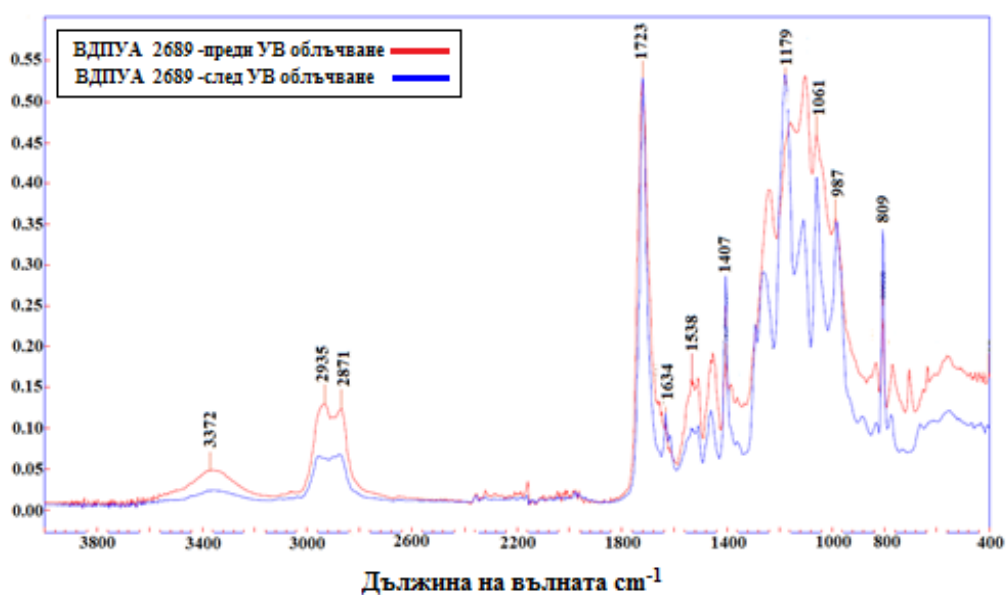
Фигура 10. Опростена реакционна схема на акрилна смола

На *Фигури 11 и 12* са представени сметите ИЧ спектри на ВДПУА 2317 и на ВДПУА 2689 преди и след облъчване с ултравиолетова светлина.

Анализът, представен на *Фигури 8, 11 и 12* се използва основно за определяне степента на приключване на реакцията на полимеризация. Присъствието на ивица при $1538, 1531\text{ cm}^{-1}$ принадлежи на C-NH групата, принадлежаща на уретана. Силно изразените ивици при $2980\text{--}2865\text{ cm}^{-1}$ са алифатни C-H разтежения, асиметрични и симетрични вибрации на CH_3 групата. Широките пикове при $3379, 3372$ и 3369 cm^{-1} принадлежат на OH групите и пиковите при $1150\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, които принадлежат на (C-O) връзките. Както може да се наблюдава при проби ВДПУА 2317 и ВДПУА 2689 намаляването на интензитета на ивиците при 1634 cm^{-1} , 1407 cm^{-1} и 809 cm^{-1} , което дава причина да се заключи, че УВ втвърдяването протича. Промяната на пиковите след УВ облъчването е резултат от полимеризацията, при която двойната ($\text{CH}_2=\text{CH}$) връзка от акрилатната част реагира. Промяната на тези вибрации е силно доказателство за протекло омрежване на полимера.



Фигура 11. Инфрачервен спектър на ВДПУА 2317

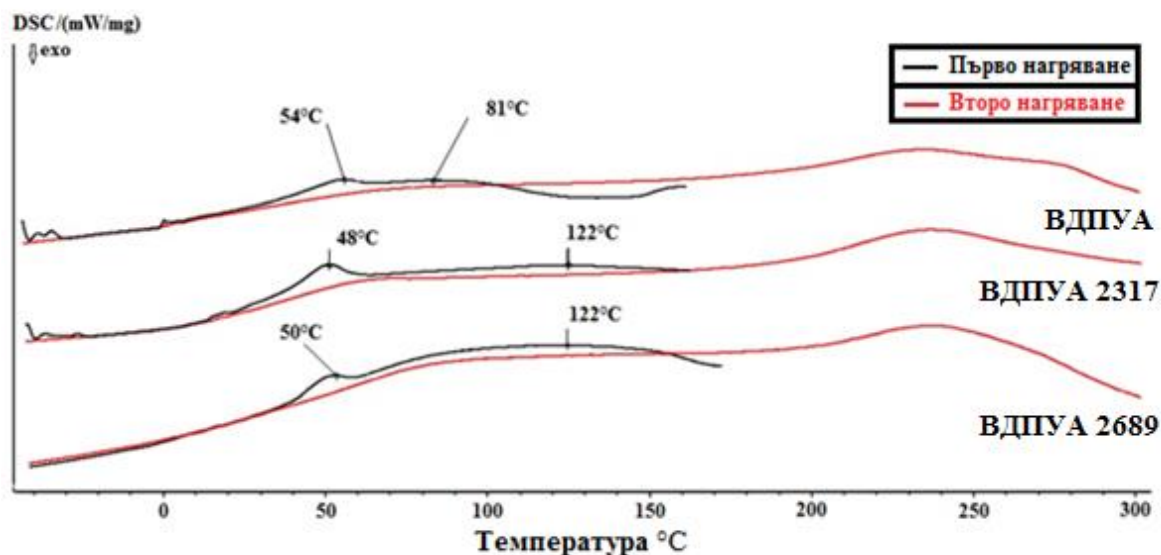


Фигура 12. Инфрачервен спектър на ВДПУА 2689

При направеното изследване се вижда ясната разлика между ИЧ спектър на ВДПУА и ИЧ спектър на ВДПУА 2317. Тя се дължи на различната природа на полиуретан акрилата (изходните материали, с които е произведена смолата). За съжаление тази информация е недостъпна, тъй като смолите ВДПУА 2317 и ВДПУА 2689 са фирмени продукти на Covestro и съответно тя е фирмена тайна. В този случай карбонилната група при ивица 1716 cm^{-1} (преди облъчване) се измества до 1722 cm^{-1} . Потвърждение за омережването е разрушаването на двойната връзка на виниловата група при 1639 , 1408 cm^{-1} и 809 cm^{-1} , които след облъчване изчезват.

Термични свойства

Резултатите от проведения анализ чрез DSC са представени на фигура 13:



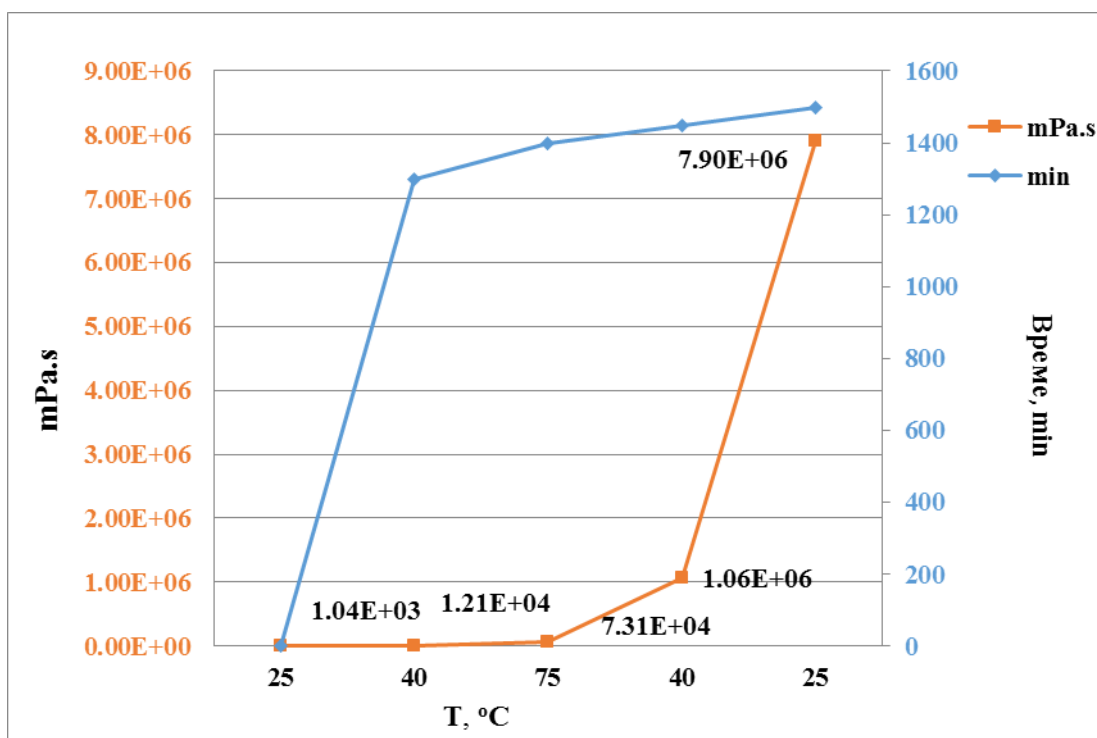
Фигура 13. Диференциално сканираща калориметрия на UV-втвърдени ВДПУА (с черната линия е отбелязано 1^{во} нагряване до 160 °C, а с червената линия – 2^{ро} нагряване до 300°C).

Кривите, получени от DSC анализа, показани на *Фигура 13* са изготвени чрез първоначално нагряване до 160°C и последващо до 300°C. Първото нагряване е предназначено за евентуално премахване на остатъчно количество свързана вода, което е възможно при използването на водни дисперсии. За по-голяма точност е необходимо пълно отсъствие на вода при ДСК анализът. При водните дисперсии много често, дори и при продължително сушене, остава свързана вода в материалите и за да може да бъде направен качествен термичен анализ е необходимо тази вода да бъде отстранена. При първото нагряване се наблюдават три пика за ВДПУА: при 54 °C, 48 и 50°C съответно за ВДПУА 2317 и ВДПУА 2689, които най-вероятно се дължат на остатъчни количества на рекристализиращ фотоинициатор и ендотермичен пик при 122°C за ВДПУА 2317, вероятно дължащ се на изпаряването на остатъчно количество вода. Ендотермичният пик между 200°C и 250°C дава информация за разтопяване на микрокристалния твърд сегмент от полиуретана^(86,87). Термичните свойства на материалите, изготвени с ВДПУА 2689 и ВДПУА 2317 се различават, незначително. Полиуретановите N-H групи, които могат да се формират служат за физичното омрежване, водещо до разлики в сегменталните подвижности, чийто резултат е значително фазово разделение между твърдия и мекия

сегмент. Фазовото разделяне подобрява механичните свойства на полиуретаните, но намалява тяхната еластичност и разтворимост⁽⁸⁸⁾.

Изследване на промяната на вискозитета в процеса на сушене и омрежване с УВ светлина

За активиране на фотохимичната реакция е използван фотоинициатор IRGACURE[®] 500, който бива активиран при дължина на вълната между 320 nm и 380 nm. След прибавяне на фотоинициаторът, пробите трябва да бъдат изсушени. Сушенето на материалите зависи от тяхната дебелина. В този случай получените матрици са с дебелина между 0,4 и 0,5 mm. Сушенето е направено при следните условия: 3 часа при темп. 45°C, след което температурата е увеличена на 105°C за 3 часа (на чистата матрица). Промяната на вискозитета на полимерната матрица по време на сушенето е онагледена на *фигура 14*.

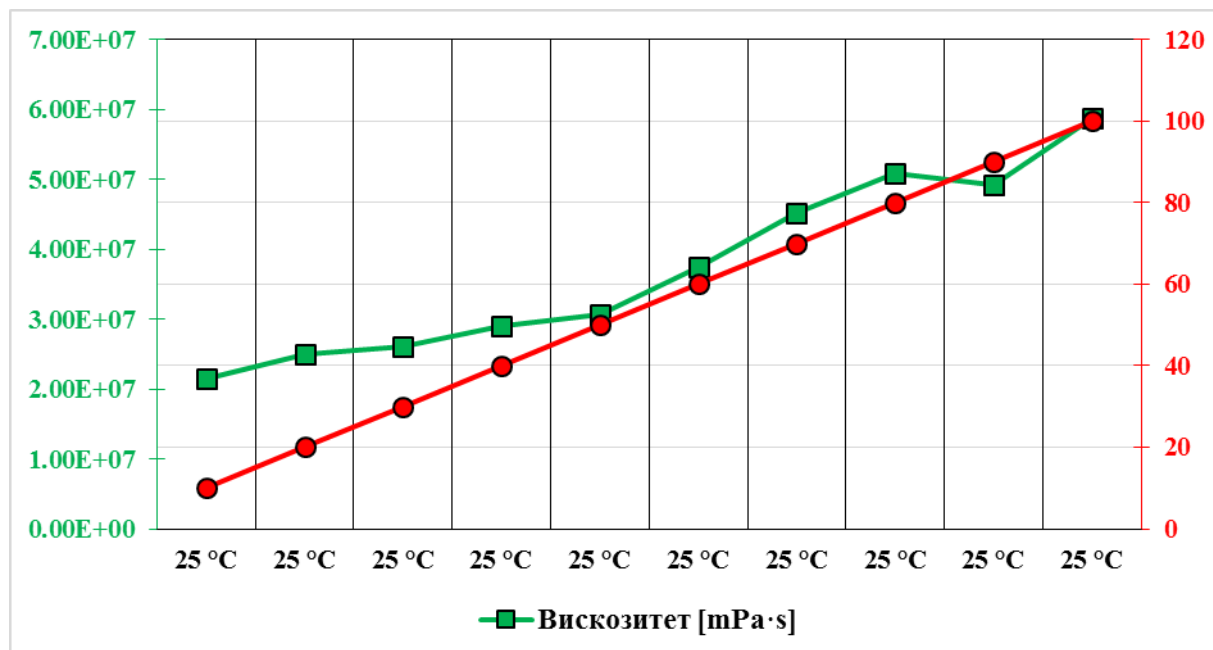


Фигура 14. Промяна на вискозитета на ВДПУА олигомер при сушене

След изсушаване материалите стават прозрачни, което е и сигнал, че могат да бъдат подложени на УВ втвърдяване. Така подготвени материалите все още подлежат на

обработка при необходимост, тъй като полимеризацията стартира едва след като бъдат подложени на УВ радиационно облъчване.

На *Фигура 15* е представена промяната на вискозитета при облъчване с ултравиолетова светлина. При тези условия започва омрежването на ВДПУА.



Фигура 15. Промяна на вискозитета на ВДПУА олигомер при омрежване

Измерването протича при 25°C и е с продължителност 100 секунди. За това време вискозитетът се променя от 2.15E+07 до 5,88E+07 mPa.s.

4. Свойства на УВ- втвърдяващи се композити изготвени с ВДПУА олигомери

Видът на ВДПУА и стъкления плат, както и обемното съдържание на матрицата, усилваща компонента са представени в Таблица 4, а на *Снимка 1* са показани получените стъклоусилени композитни материали:



Снимка 1. UV- втвърдени композитни материали

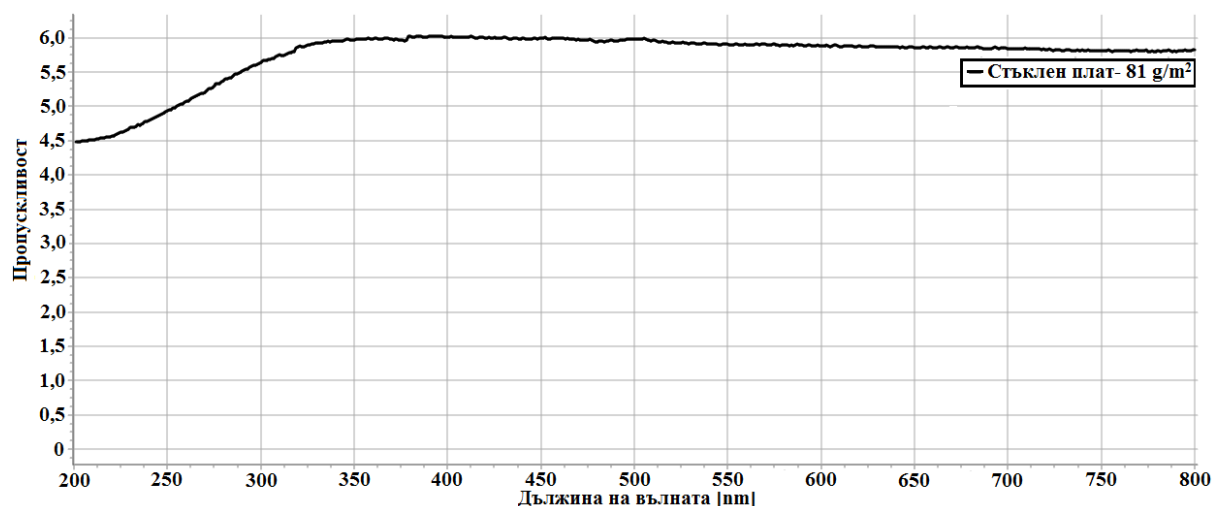
Таблица 4. Стъклоусилени композитни материали и обемно съдържание на матрица усилващ агент

Проба	СП 1	СП 2	СП 3	СП 4	СП 5	СП 6	СП 7	СП 8	СП 9
Матрица	ВДПУА	ВДПУА 2317	ВДПУА 2689	ВДПУА	ВДПУА 2317	ВДПУА 2689	ВДПУА	ВДПУА 2317	ВДПУА 2689
Стъклен плат g/m ²	81	81	81	163	163	163	660	660	660
Обем на влакната %	61	51	52	50	31	32	69	65	61
Обем на матрицата %	39	49	48	50	69	68	31	35	39

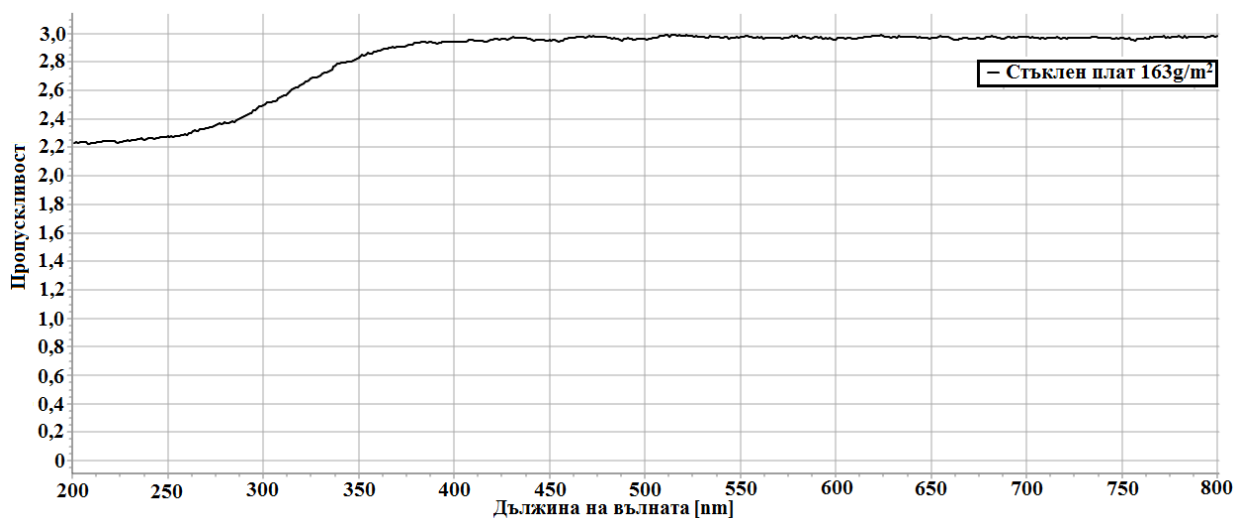
Както може да се види от по-горе споменатите резултати, пробите изготвени с най-дебела оплетка стъклен плат 660 g/m² са с най-високо обемно съдържание на влакна, поради размера на влакната и различното водно съдържание след процеса на сушене, което афектира върху теглото на матрицата. Разпределението на ВДПУА върху стъклените платове е в тясна зависимост от водното съдържание, което е недостатък ако се отчете фактът, че матриците от епоксидна и ненаситена полиестерна смола имат почти еднакво тегло преди и след процеса омрежване.

UV/Vis/NIR спектрофотометрия

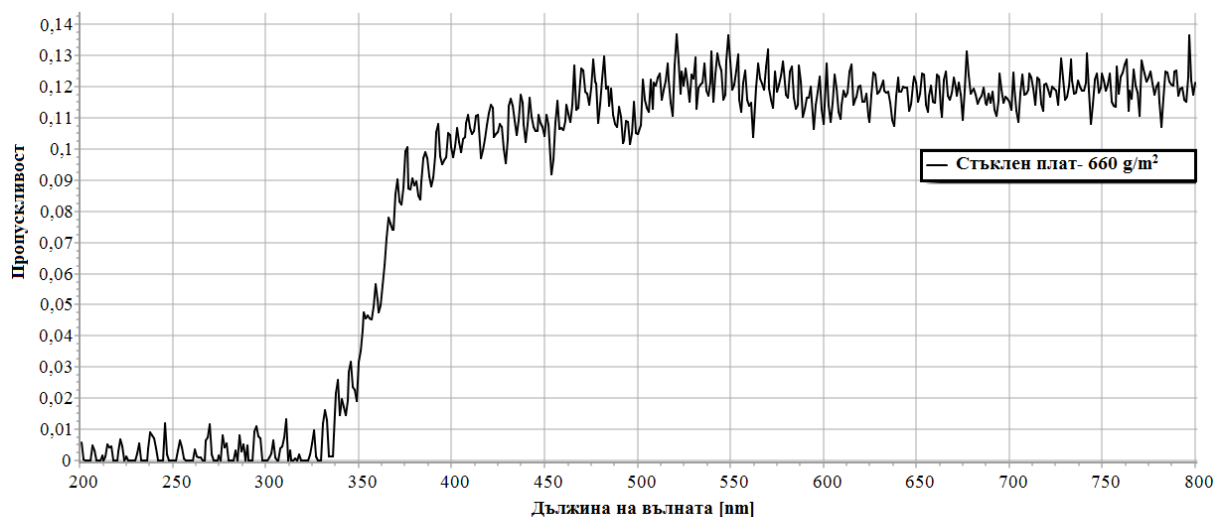
На *Фигури 16, 17, 18, 19 и 20* могат да се наблюдават получените данни за УВ пропускливост на различните видове стъклени платове, което е от особена важност поради използвания метод на втвърдяване чрез УВ облъчване на стъклоусилените ламинати. От показаните резултати може да се заключи, че най-висока УВ пропускливост от трите вида стъклени платове има този с тегло 81 g/m^2 , значително ниска е УВ пропускливостта при стъклен плат с тегло 660 g/m^2 . Трябва да се отбележи, че при всички проби се забелязва увеличаване на УВ пропускливостта в областта на $250 - 400 \text{ nm}$, което е от голямо значение поради използваните при изготвянето на УВ втвърдените ламинати-фотоинициатор I-500, реагиращ на УВ дължина на вълната- 365 nm и УВ източник на светлина с максимално излъчване на УВ светлина при дължина на вълната 365 nm .



Фигура 16. UV-VIS спектрофотометрия на стъклен плат с тегло 81 g/m^2



Фигура 17. UV-VIS спектрофотометрия на стъклен плат с тегло 163 g/m^2

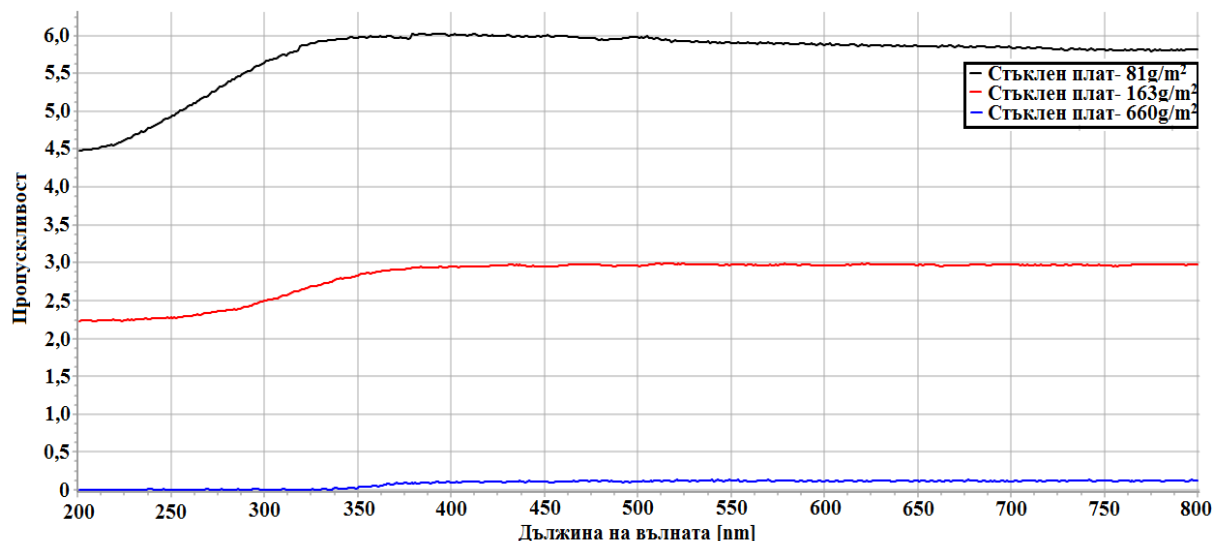


Фигура 18. UV-VIS спектрофотометрия на стъклен плат с тегло 660 g/m²

За стъклен плат с тегло 81 g/m² се наблюдава пропускливост на светлина в УВ спектъра между 4,5 – 6%. Силна промяна в пропускливостта се наблюдава в диапазона 230 – 330 [nm] , а за видимия спектър пропускливостта е приблизително 6%.

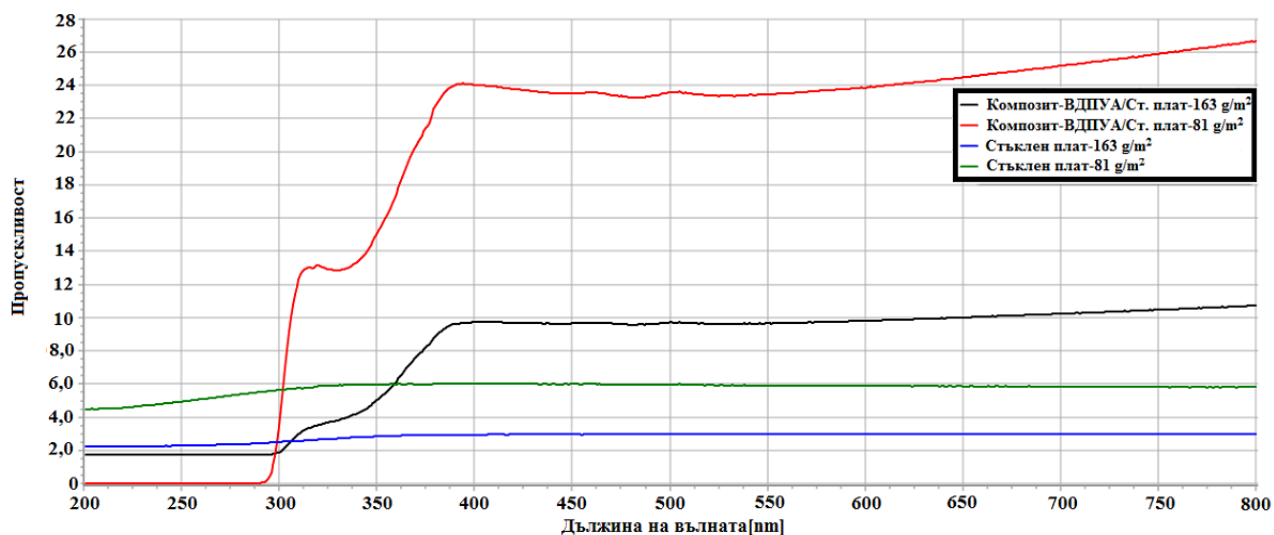
За стъклен плат с тегло 163 g/m² се наблюдава пропускливост на светлина в УВ спектъра между 2,3 – 2,95 %. Най-голяма промяна се наблюдава в диапазона 250- 350 nm и за видимия спектър пропускливостта е приблизително 3%.

За стъклен плат с тегло 660 g/m² се наблюдава пропускливост на светлина в УВ спектъра между 0 – 0,135%, като значителна промяна в пропускливостта се наблюдава в диапазона 340 – 390 nm. За видимия спектър пропускливостта е приблизително 0,13%.



Фигура 19. UV-VIS спектрофотометрия на стъклен плат с тегло 81, 163, 660 g/m²

На Фигура 19 може да се види, че диапазонът на силна промяна в пропускливостта на стъклените платове се измества с увеличаването на теглото им. Също така е видно и, че с увеличаване теглото на стъкления плат, пропускливостта намалява поради разпръскването и повечето на брой снопчета и нишки в платовете с по-дебели оплетки.

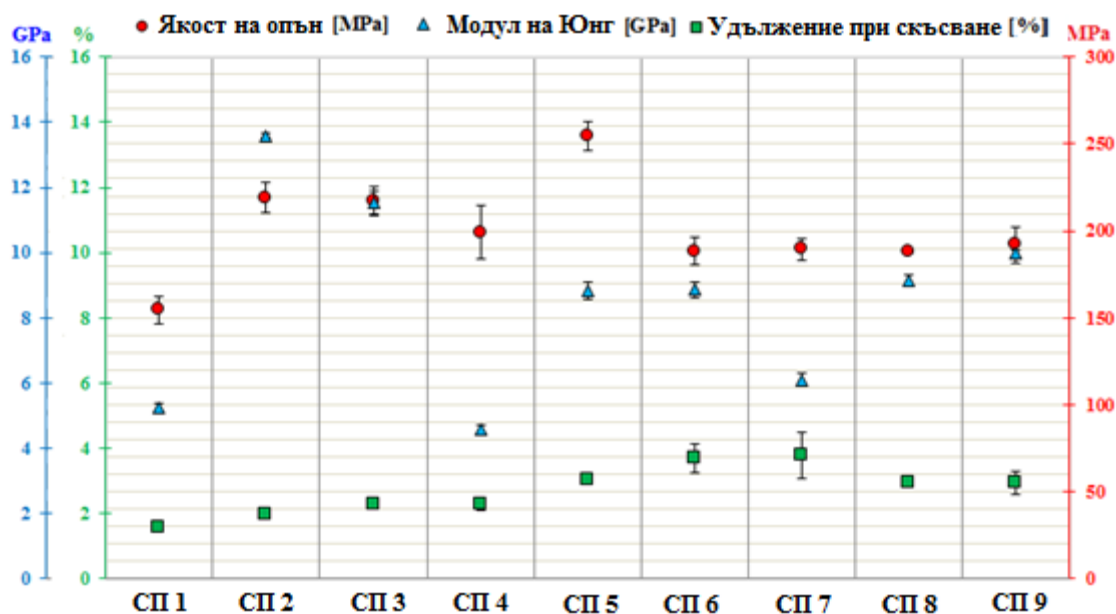


Фигура 20. UV-VIS спектрофотометрия на стъклен плат с тегло 81, 163g/m² и композити, изготвени със стъклени платове с тегло 81, 163g/m²

От резултатите, представени на *Фигура 20* се вижда, че при композитите многократно се увеличава светлинната пропускливост, което е от голямо значение при изготвянето на стъклоусилени композити, омержени чрез УВ светлина.

Механични свойства на UV- втвърдени стъклоусилени композити

Фигура 21 представя резултатите от механичните свойства на изготвените стъклоусилени композитни материали с ВДПУА матрици и различно съдържание на стъклени влакна. Най-добри резултати за якост на опън са получени със стъклоусилен композит, изготвен от стъклен плат с тегло 163 g/m^2 и ВДПУА 2317 със стойност от 254, 71 МПа.



Фигура 21. Механични свойства на стъклоусилените композити

Използването на стъклоусилен материал с висока плътност, по-дебела структура и по-голямо тегло от 163 g/m^2 води до влошаване на якостта на опън. Това най-вероятно се дължи на недостатъчното количество на полимерна матрица по време на производствения

процес и след процеса на сушене на съставния материал, резултатът е последваща лоша адхезия между матрицата и стъклените влакна.

Якостта на опън на получените материали изготвени с ВДПУА 2317 и ВДПУА 2689 матрици и стъклен плат с маса 81 g/m^2 като усилващ агент имат стойности от около 220 МРа.

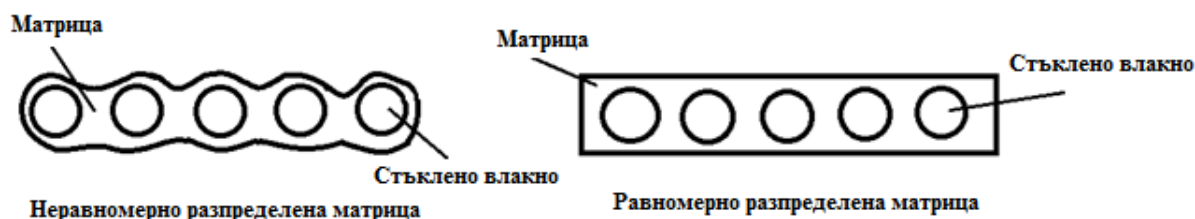
Оптималната стойност за удължение до скъсване е 3,7 % е измерена на проба изготвена с олигомер ВДПУА 2389 служещ като матрица и стъклен плат с маса 163 g/m^2 , което е почти двойно в сравнение с пробата изготвена от ВДПУА олигомер и стъклен плат с тегло 163 g/m^2 .

Стойностите на модулет на еластичност получени за композити изготвени с ВДПУА са най-ниски, което е в зависимост от по-меката и високо еластична полимерна матрица. Най-високият модул на еластичност от около 13 GPa е измерен при композитите съдържащи стъклен плат 81 g/m^2 и ВДПУА 2317 за матрица.

Механичните характеристики на стъклоусилените композити зависят не само от притежаваните от влакната свойства, но и от ориентацията и обемната им част разпределена в матрицата. Подредбата или ориентацията и разпределението на влакната имат значително влияние върху свойствата на композитите. Според ориентацията са възможни два варианта (1) паралелно подреждане в една посока, и (2) съвсем разбъркано подреждане.

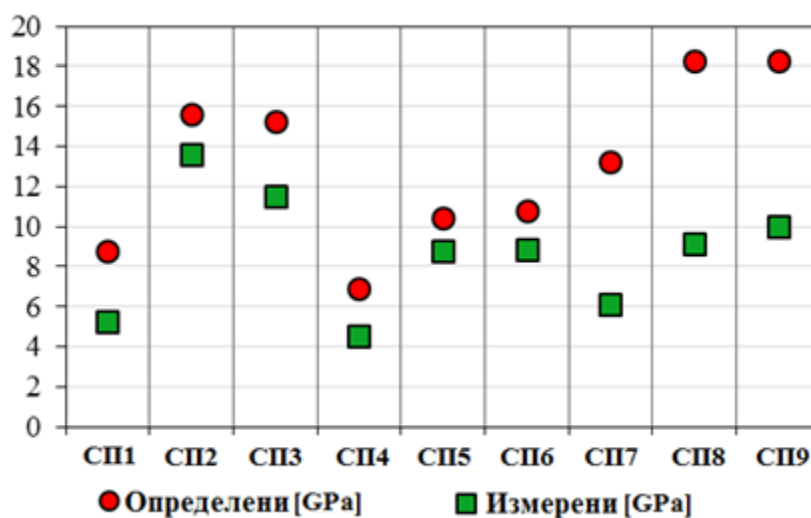
Разпределение на полимерния слой

Фигура 22 изобразява разрез на стъклоусилени композити с равномерно и неравномерно разпределена матрица. Тъй като полиуретан-акрилатът се нанася под формата на водна дисперсия и след това водата се изпарява, качеството на изработеният композит е в пряка зависимост от концентрацията на дисперсията разтвор. Установено е, че прекомерното разреждане с вода води до недостатъчен и неравномерно разпределен олигомерен слой, което неизбежно влошава експлоатационните свойства и външния вид на композитния материал.

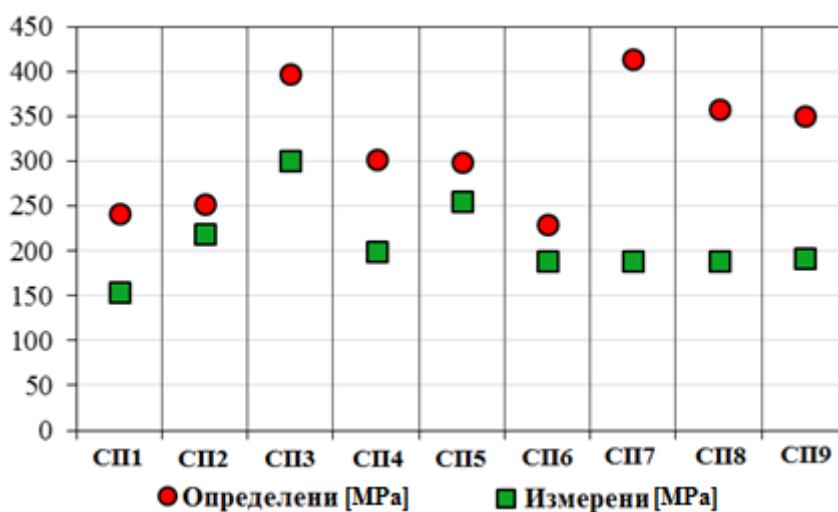


Фигура 22. Напречен разрез на стъклоусилени композити

Механични свойства



Фигура 23. Измерени и определени стойности на модульта на еластичност според разпределението на матрицата



Фигура 24. Измерени и определени стойности на якост на опън според разпределението на матрицата

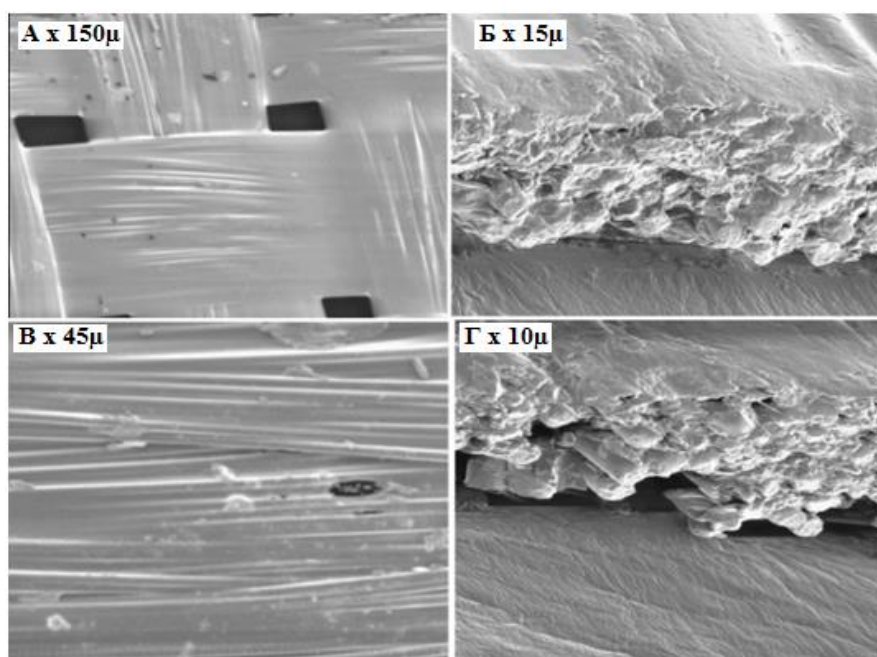
На Фигури 23, 24 са представени измерените и определени стойности на модул на еластичност и якост при скъсване според обемното съотношение на матрица /усилвца

компонента. Разликите могат да се обяснят с неравномерното разпределение на матрицата и по-малко от оптималното количество свързващо вещество в изготвените композити.

Структура на изследваните композити

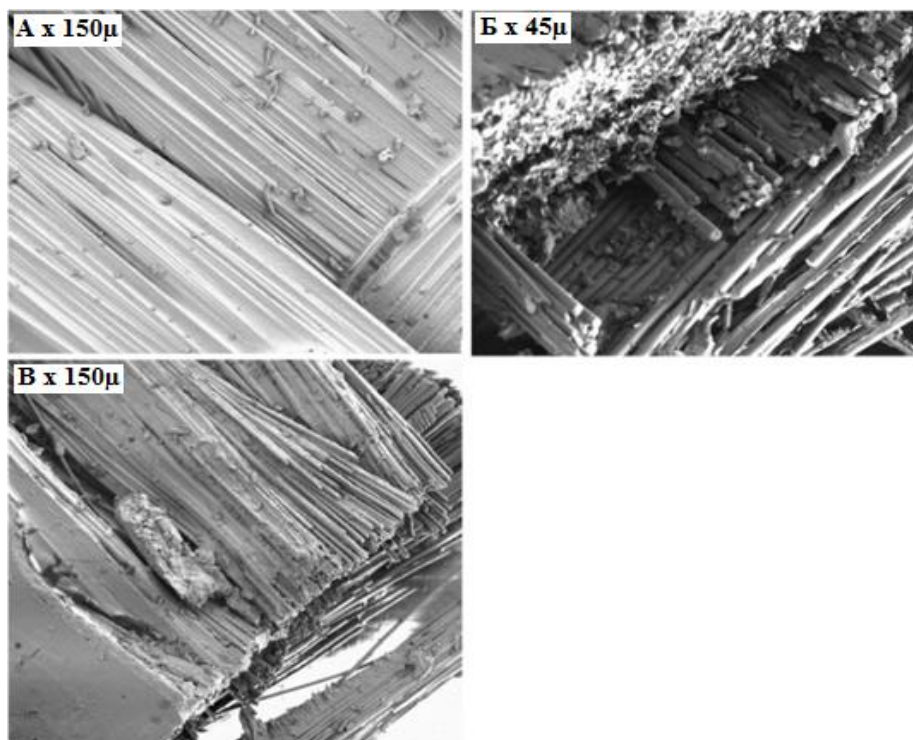
На *Фигура 25 А, Б, В, Г* са представени микроскопски снимки на композит изготвен от стъклен плат с тегло 81 g/m^2 и ВДПУА матрица.

На тях се наблюдават стъклени влакна свързани помежду си чрез полимерната матрица, което е показател за наличие на добра адхезия между отделните компоненти. На *Фигура 25 Б* и *Г* не се забелязва фазова граница. Стъклените влакна са изцяло омокрани от олигомера, което е предпоставка за добра адхезия между отделните компоненти.



Фигура 25. Микроскопски снимки на композит, изготвен от стъклен плат с тегло 81 g/m^2 и ВДПУА матрица

На *Фигура 26 А, Б, В* е представено микроскопското изследване на композити изготвени от стъклен плат с тегло 660 g/m^2 . Тук се наблюдава недобро свързване между повърхността на матрицата и усилящите влакна поради недостатъчно омокряне от полимерната матрица на усиливащата компонента. Това се наблюдава най-добре на снимките, отбелязани с буква. От направената микроскопия на разрез показан на *Фигура 26 Б* може да се види, че в централната част на стъклените снопове, олигомерът е в недостатъчно количество и съответно липсва омрежване и свързване с матрицата.

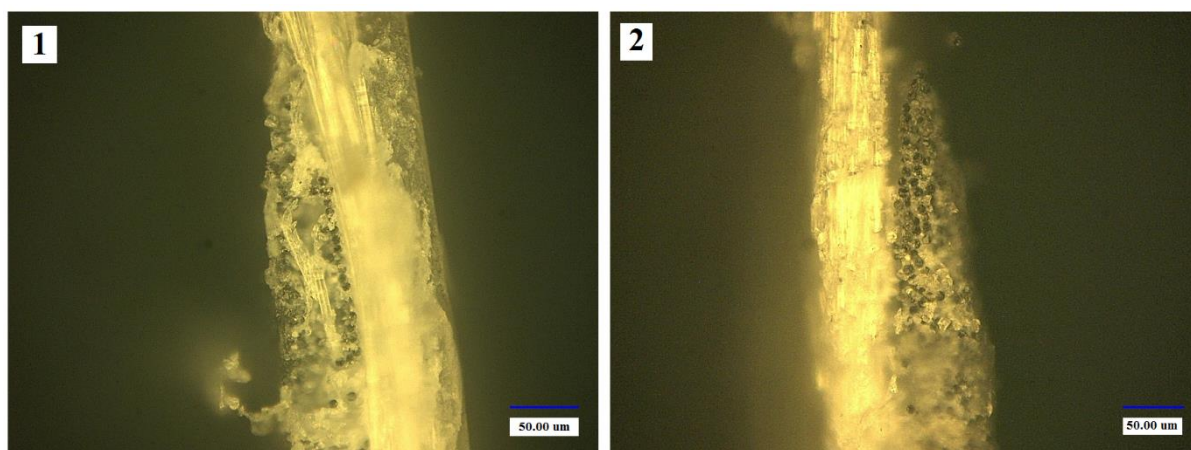


Фигура 26. Микроскопско изображение на стъклоусилен композит съставен от 660 g/m² и ВДПУА за матрица.

От горепосочените резултати може да се заключи, че в процесът на изготвяне на УВ втвърдените композитни материали трябва да се оптимизират времето на сушене, допълнителното термично втвърдяване след УВ облъчването, както и да се увеличи количеството на олигомера, за да се постигане по-гладка повърхност и по-равномерно разпределение на матрицата. Работата във всяка от тези насоки би довела до по-добри експлоатационни свойства на композитните материали. Необходимо е и изследване, позволяващо едно бъдещо използване на различни УВ източници и фотоинициатори.

Изследване структурата на композитите

Наблюдаването на повърхностната структура с микроскопски изображения позволява информационна визуализация на обектите, които са предмет на изследване.⁽⁹²⁾ Оптичната микроскопия е използвана за изучаване на опаковката на влакната, подреждането и поръзността на композитните материали, а също така, за да се наблюдава омекрящата способност на смесените матрици в композитните материали.



Фигура 27. Микроскопски изображения на разрез на композитите показващи обемния състав и организирането на стъклените влакна.

Получените резултати са показани на *Фигура 27*, от която може да се заключи, че размерът на стъклените влакна и различното съдържание ВДПУА 2317 в смесените матрици не влияят на качеството на омокряне на стъклените тъкани.

За стъклоусилените композити изготвени с ВДПУА матрица, оптимални якостни свойства показват материалите с усиливащ стъклен плат с маса 81-163 g/m². При използването на стъклен платове с по-голяма маса е по-трудно постижимо равномерното разпределение на матрицата, което от своя страна оказва влияние върху физикомеханичните свойства на материалите изготвени с тях.

5. Свойства на композити изготвени със смесени матрици

Обемно съотношение матрица/ пълнител

Количеството пълнител в изработените пробни образци, изчислено като процент от обема на образца е представено в Таблица 5:

Таблица 5. Обемно количество пълнител в пробните тела

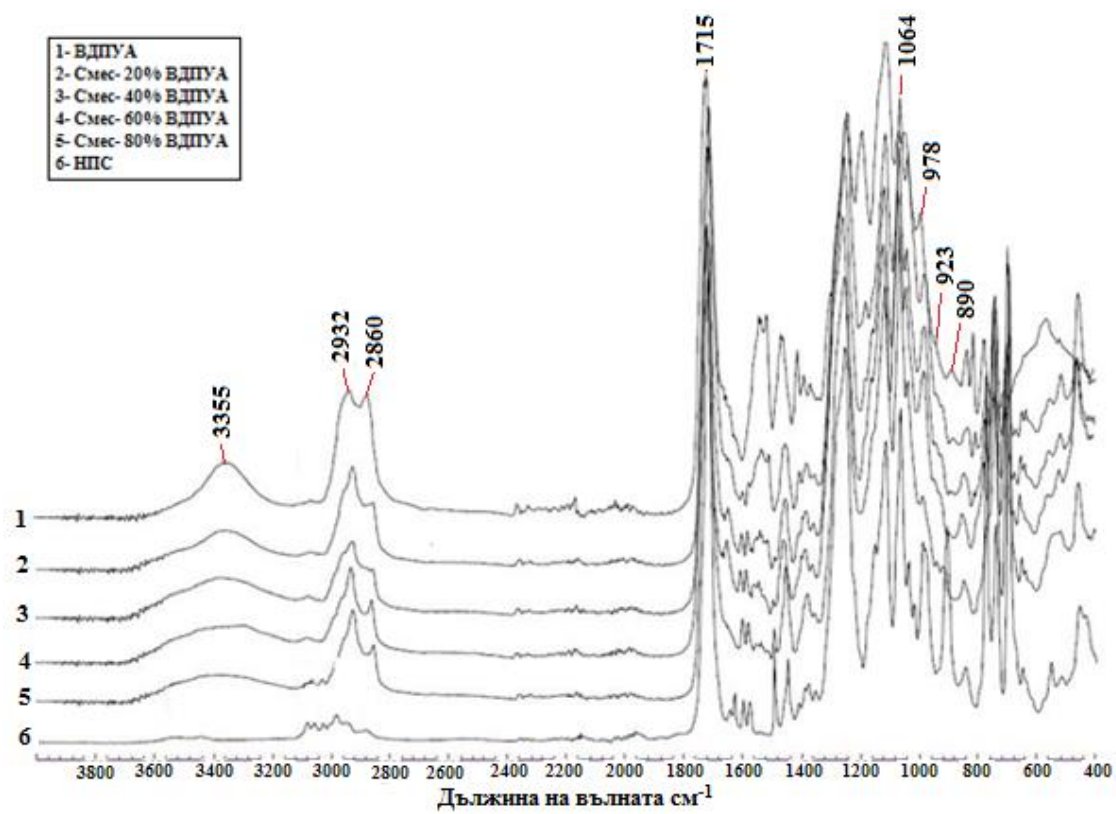
Проба	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Усилваща компонента	Стъклен плат 81 g/m ²						Стъклен плат 163 g/m ²					
Количество пълнител, об %	18,15	37,22	41,49	43,73	31,45	72,77	35,76	45,09	50,56	63,36	36,63	51,46

Промяната в обемното съотношение между полимерната матрица и усилващата компонента се дължи на изпаряването на водата от полимерната матрица в процеса на сушене. Тази вода постъпва от вододиспергирания полиуретан-акрилат, поради което е в различно количество във всеки от съставите (пропорционално на вложения ВДПУА 2317). Процесът на сушене, който води до намаляване на обема на полимерния слой, неизбежно се отразява и на качеството на повърхността на образеца, като нарушава нейната гланцова повърхност.

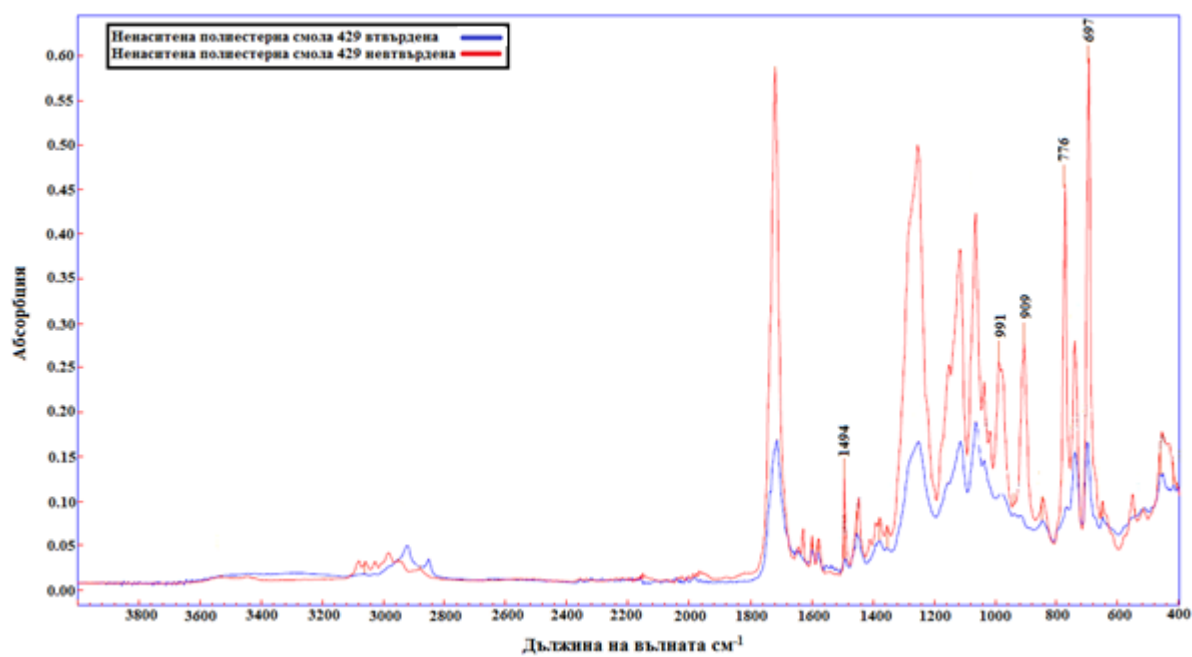
Охарактеризиране на изготвените полимерни матрици с ATR- FTIR

На *Фигура 28* са сравнени инфрачервените спектри на използваните полимерни матрици.

Пикът при 1715 cm⁻¹ се дължи на карбонилната група. Пиковите при 1150- 1000 cm⁻¹ принадлежат на (C–O) връзката. Намаляването на интензитета при пика 923 cm⁻¹ е резултат на полимеризацията на двойната връзка в акрилатната част. Употребата на мономер стирен е последвано от изменение на пика при 912 cm⁻¹, докато разкъсването на C = C връзката в ненаситените полиестери е води до промяна на пика при 982 cm⁻¹. Изчерпването на стирена може лесно да бъде определено от промените в интензитета на пиковите при 912 cm⁻¹ и 982 cm⁻¹ и съответно, когато протича омрежване, интензитетът на тези пикове ще намалява.⁽⁸⁹⁾, с което се обяснява наличието на пикове при 978 cm⁻¹ и 890 cm⁻¹ в измерените проби.



Фигура 28. ИЧ спектри на използваните полимерни матрици



Фигура 29. Инфрачервени спектри на ненаситена полиестерна смола преди и след втвърдяване

На *Фигура 29* са показани инфрачервени спектри на ненаситена полиестерна смола преди и след втвърдяване. Пиковите при 1494, 991, 909, 776, 697 cm^{-1} след втвърдяване намаляват значително, което е индикация за изчерпване на количеството на стирен в смолата. наблюдава се намаляване и изместване на пика при дължина на вълната 991 cm^{-1} , определящ разкъсването на C=C и степента на омережване на смолата.

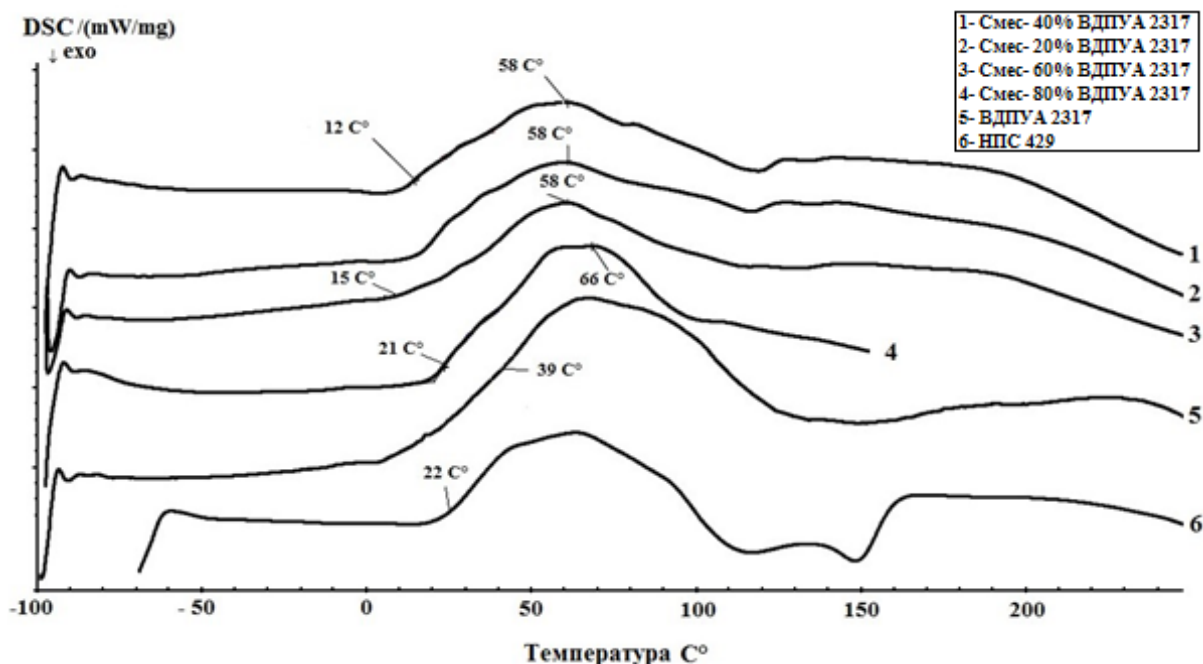
Термични свойства

Кривите от DSC изследването са показани на *Фигура 30*. Добре е да се знае, че полиуретан-акрилатите притежават двуфазова морфология, която се дължи на разделянето на твърдата и мека фази. Факторите, които подпомагат увеличаването на фазовото разделяне са формирането на съполимерен композит и между- или вътрешно- молекулни взаимодействия.⁽⁹⁰⁾ DSC кривите имат две температури на встъкляване (T_g) при 12–21 °C и 58–66 °C, които отчитат наличието на твърдия и мекия сегмент на полимерната матрица. Това е показател, че компонентите на смесената матрица са несмесваеми.

На термограмите от *Фигура 43* отсъства ендотермичен пик в диапазона 100–120 °C. Това доказва пълното изпарение на въведената в матрицата вода. Изотермичните криви на пробите в температурния диапазон 100–180 °C показват, че съществува висока мобилност на полиестерни и стиренови C-C връзки и не пълно протекла реакция на втвърдяване на ненаситения полиестер в матрицата.

Поради голямото разнообразие от системи, които могат да бъдат синтезирани, литературата предоставя различни данни за термичната стабилност на материали на база полиуретани. Първоначалното термично разлагане на полиуретанови еластомери е в областта от 110 °C до 270 °C, в зависимост от състава и метода за анализ. Уретановата връзка е относително нестабилна и разлагането настъпва между 150– 220 °C.⁽⁹¹⁾

В тази работа, началната температура на разлагане за всички проби, е над 250 °C и системите имат добра термична стабилност.



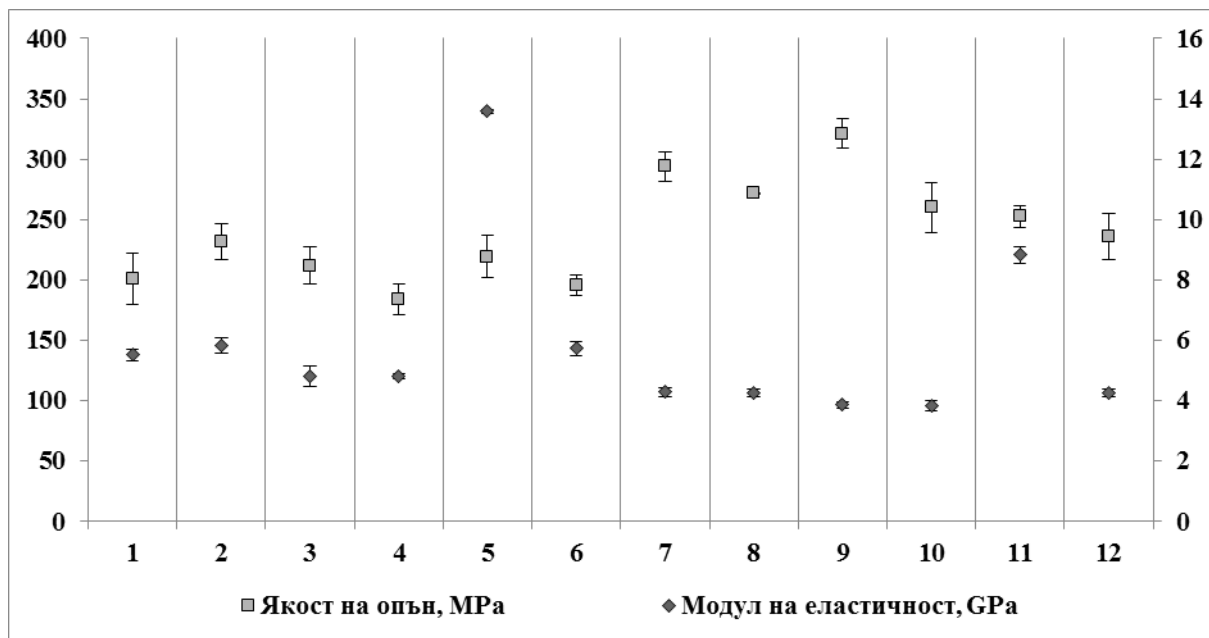
Фигура 30. DSC криви на стъклопластите

Механични свойства

На *Фигура 31* са представени резултатите за модул на еластичност и якост на опън на изготвените стъклопласти със състав, показан в **Таблица 2** на стр.12. Стойностите показват, че композитът изготвен със 60% ВДПУА 2317 в матрицата и стъклен плат 163 g/m² има най- високи стойности за якост на опън (около 320 МПа). Вероятно при този състав количеството вода е оптимално за постигане на добър омокрящ ефект на стъклените влакна от матрицата. Композитите със съдържание 80% ВДПУА 2317 в смесената матрица имат най- ниски стойности на якост на опън (около 180 МПа) за пробата изготвена със стъклен плат с тегло 81 g/m² и съответно 260 МПа за стъклопласт усилен със стъклен плат с тегло 163 g/m² което е тясно свързано със съдържанието на вода в матрицата.

Относителното удължение при скъсване на пробните тела с различен състав на полимерната матрица се променя в границите от 1,9% за композит, изготвен само с нанаситена полиестерна смола до 6,9% за композит, чиято полимерна матрица съдържа 60% ВДПУА 2317. От получените резултати за модул на еластичност на стъклопластите ясно се вижда, че композитите съдържащи 80% ВДПУА 2317 имат най-нисък модул на еластичност, което е резултат от малката твърдост на полимерната матрица, поради

високото съдържание ВДПУА 2317. Най-високи стойности, при смесените матрици, са измерени за модула на еластичност на композит, съдържащ стъклен плат 81 g/m² и 40% ВДПУА 2317 (5,8 GPa) и 4,3 GPa съответно са проба с 40% ВДПУА 2317 и 163 g/m² тегло на пълнителя.



Фигура 31. Механични свойства на композитите

Експерименталните резултати показват че количеството на ВДПУА 2317, което е пряко свързано и с количеството вода в матрицата оказва пряко влияние върху всички изследвани свойства на получените композитни материали. Може да се предположи, че оптималното количество ВДПУА 2317 в полимерната матрица е около 60 %.

Влошаването на физикомеханичните свойства на композитите, изработени с матрица, в която ВДПУА 2317 е в по-голямо количество, най-вероятно се дължи на наличието на прекомерно количество вода в системата. По-голямото количество вода затруднява образуването на взаимно проникващи полимерни мрежи, защото освен, че разрежда системата, оказва влияние и на кинетиката на омрежване на олигомерите. Доказателство за това са и резултатите от проведения DSC анализ, който потвърждава непълното омрежване на ненаситената полиестерна смола. Може да се очаква, че при промяна на момента на внасяне и оптимизиране на количеството на омрежващите агенти за олигомерите, свойствата на получените композитни материали ще се подобрят.

Възможно е инициаторът за омрежване на НПС да се смеси с нея непосредствено след алкализирането с амониев хидроксид. Така той ще се разпредели само в средата, където трябва да изпълни своето предназначение. В този случай реакцията на омрежване на НПС ще се забави малко от разреждането с вода, но ще протече по-пълно, защото инициаторът е в оптимално за НПС количество. Такъв подход обаче е технологично неиздържан, защото дисперсията на полимерната смес няма да бъде трайна във времето. За предпочитане е да се увеличи количеството инициатор така, че да се постигне нужната му концентрация в цялата смес и да се добави непосредствено преди употреба.

Якост на разлепване при опън

Изследвана е якостта на лепилния шев при различен състав на свързващото вещество, идентичен с полимерните смесени матрици, използвани за изработването на изследваните стъклопласти. Точният състав на свързващото вещество и получените резултати за якостта на разлепване към епоксиден стъклопласт са представени в Таблица 6, а в Таблица 7 са представени резултатите, получени, когато слепваният материал е стъклопласт, изготвен с НПС.

Таблица 6. Състав на свързващото вещество и якост на разлепване при опън, когато слепваният материал е епоксиден стъклопласт

DISTITRON® 429	Bayhydrol® UV 2317	МЕКП	IRGACURE® 500	Композит – адхезив	σ, МПа	Стандартно отклонение [МПа]
[m%]	[m%]	[m%]	[m%]			
98		2		НПС	17.54	5.05
81.43	16.29	1.63	0.65	ВДПУА2317 20%	109.56	7.01
69.65	27.85	1.39	1.11	ВДПУА2317 40%	39.3	8.03
60.83	36.5	1.22	1.45	ВДПУА2317 60%	43.02	13.22
53.99	43.2	1.08	1.73	ВДПУА2317 80%	129.36	4.74
	96		4	ВДПУА2317	82.22	4.3

Таблица 7. Състав на свързващото вещество и якост на разлепване при опън, когато
слепваният материал е стъклопласт от НПС

DISTITRON® 429	Bayhydrol® UV 2317	МЕКП	IRGACURE ® 500	Композит- адхезив	σ, МПа	Стандартно отклонение [МПа]
[m%]	[m%]	[m%]	[m%]			
98		2		НПС	41.26	3.08
81.43	16.29	1.63	0.65	ВДПУА 20 %	124.46	6.94
69.65	27.85	1.39	1.11	ВДПУА2317 40%	20	4.69
60.83	36.5	1.22	1.45	ВДПУА2317 60%	13.31	3.05
53.99	43.2	1.08	1.73	ВДПУА2317 80%	120.44	3.68
	96		4	ВДПУА2317	85.16	5.19

От получените стойности за якост при скъсване в областта на залепване може да се заключи, че ВДПУА има добра адхезия към епоксид и ненаситен полиестер. Смесите изготвени от ненаситен полиестерен олигомер и 20% ВДПУА показват най-висока якост.

Получените стойности за якост на разлепване, представени в двете таблици противоречат на получените резултати за механичните свойства на стъклопластите от. Например, когато ВДПУА 2317 в полимерната матрица е около 60 % се получава стъклопласт с максимална якост, а за същия състав якостта на разлепване е една от най-ниските. Това противоречие може да се обясни с начина на изготвяне на опитните образци.

При добавяне на алкализирана НПС към полиуретанакрилата, вискозитетът на сместа значително се повишава, като превишава този на изходните компоненти. От инфрачервните спектри на смесите може да се заключи, че това най-вероятно се дължи на образуването на голямо количество водородни връзки, включително и между карбоксилните и уретановите групи. Възможно е в резултат на тези взаимодействия да се образуват дисперсни часици от асоциати на двата олигомера. При изпаряване на водата, това би спомогнало за по-лесното формиране на взаимнопроникващи полимерни мрежи. Механизмът на тяхното образуване може до известна степен да обясни и притиворечивите стойности за механичните свойства на стъклопластите и якостта на разлепване при опън.

Както вече бе описано, стъклопластите се изработват, като пропитата тъкан се суши при повишена температура, за да се изпари водата, след което пробното тяло се облъчва с ултравиолетова светлина за омрежване на ВДПУА. При тази технология значителна част

от омрежването на НПС протича по време на сушенето. Вероятно тя е образувала твърда фаза, в чиито кухини (отворени микропори) се разполага ВДПУА и известни количества недоизпарена вода. При температурата на сушене ВДПУА е втечнена и лесно формира взаимно проникващата мрежа, която окончателно се формира след втвърдяването на полиуретанакрилата. Резултатът е стъклопласти, изготвени със смесени матрици и с механични свойства, които са по-добри от тези на стъклопластите, изработени с еднокомпонентна матрица.

Когато се изготвят образци за якост на разлепване, свързващото вещество се нанася на подложките и между две фолия те се притискат в преса, където става изсушаването при 85°C. Тук механизмът на протичане на процесите е същият. Отново при тази температура първо се омрежва НПС и с изпаряването на водата се образуват микропори. С изпаряването на водата лепилният слой изтънява, отчитаното налягане от пресата спада и се включва помпата, която го вкарва в зададените параметри. Тази пикове в налягането, вероятно разрушават формираният от втвърдена НПС слой, което води до влошаване на лепилния шев и до понижена якост на разлепване. Затова най-ниски стойности се получават, когато НПС е около 50 %. При по-малки количества загубата на якост е също по-малко, а при по-големи, втвърдената НПС успява по-голяма степен да противостои на приложеното налягане.

Въпреки не най-добрите механични свойства на изготвените материали, те показват потенциал с по-краткото време необходимо за втвърдяване на матрицата, намаляването на стиреновите емисии в ненаситената полиестерна смола и по-добрата приложимост на изготвените композити за бързи ремонтни дейности.

При оптимизиране на технологичния режим и втвърдителните системи за всеки конкретен състав могат да се получат стъклопласти, в които полимерната матрица е смес от НПС и ВДПУА и които по физикомеханични и експлоатационни свойства превъзхождат изделията изработени само с ВДПУА или с НПС.

IV. ИЗВОДИ

1. Посредством ацетонов процес са получени 4 различни полиуретанакрилатни водни дисперсии. Установено е, че ВДПУА 3 визуално и като стабилност на дисперсията във времето е най-близка до заводския продукт ВДПУА 2317. Освен това този състав се втвърдява най-бързо под действие на ултравиолетова светлина.

2. Синтезираният ВДПУА е охарактеризиран и неговите свойства са сравнени с тези на промишлено произвеждани аналогични продукти.

Полученият резултат за средния размер на частиците на синтезирания ВДПУА е 145 nm. Размерът е по-голям от този на ВДПУА 2317 (88,40 nm) и ВДПУА 26893 (101,7 nm), но все пак синтезираният олигомер съдържа частици в границите на допустимата големина. ВДПУА е добре диспергиран и стабилизиран и притежава срок на годност от шест или повече месеца.

Вискозитетът на ВДПУА е по-нисък от този на ВДПУА 2317, което допринася за по-добро омекване на пълнителя, при изработване на стъклопласти.

ВДПУА, след добавяне на фотоинициатор се омрежва под действие на ултравиолетова светлина. Процесът е доказан с помощта на ИЧ спектроскопия. Определени са оптималните условия за омрежване.

3. Изработени и охарактеризирани са стъклоусилени композитни материали от три вида стълен плат (81, 163 и 660 g/m²), в които полимерната матрица е ВДПУА, ВДПУА 2317 или ВДПУА 2689. Установено е, че свойствата на стъклопластите, произведени с ВДПУА са съпоставими с тези, изготвени със заводските продукти.

От представените резултати може да се заключи, че за стъклоусилените композити изготвени с ВДПУА матрица, най-добри физикомеханични свойства имат материалите с тегло на пълнителя 81 и 163 g/m². При използването на стъклени платове с по-голяма маса е по-трудно постижимо равномерното разпределение на матрицата, което от своя страна влошава физико-механичните свойства.

В процеса на изготвяне на UV- втвърдените композитни материали е установено, че е необходимо да се оптимизира съотношението матрица – пълнител, както и условията на омрежване на стъклопластите, защото те са в пряка зависимост от теглото на използваната стъклена тъкан.

4. Изготвени са опитни образци от стъклени платове с тегло 81 g/m² и 163 g/m² и полимерни матрици, съставени от водна дисперсия на ненаситена полиестерна смола и

ВДПУА 2317 в различни съотношения. Изготвянето на подобни смеси използвани като матрици е оригинален принос, поради специфичните свойства на композита, по-краткото време на сушене и намалените стиренови емисии.

Експерименталните резултати показват, че количеството на ВДПУА 2317, което е пряко свързано и с количеството вода в матрицата оказва пряко влияние върху всички изследвани свойства на получените композитни материали. Установено е, че при използваните материали и технология, оптималното количество ВДПУА 2317 в полимерната матрица е около 60%.

При оптимизиране на технологичния режим и втвърдителните системи за всеки конкретен състав могат да се получат стъклопласти, в които полимерната матрица е смес от НПС и ВДПУА и физикомеханичните и експлоатационните свойства превъзхождат изделията изработени само с ВДПУА или с НПС.

V. ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯТ ТРУД

Научно-приложни

1. Синтезиран и охарактеризиран е анионен вододиспергиран полиуретанакрилатен олигомер. Доказано е, че при добавяне на фотоинициатор, той се омережва под действие на ултравиолетова светлина.

2. За първи път са изработени и охарактеризирани стъклопласти с матрица от синтезирания и от два промишлени вододиспергирани полиуретанакрилати, втвърдяващи се чрез УВ-светлина. Установено е, че свойствата на стъклопластите, произведени с ВДПУА са съпоставими с тези, изготвени със заводските продукти.

3. За първи път са изготвени водни дисперсии на смес от ненаситена полиестерна смола и полиуретанакрилат в различни съотношения. Установено е, че двата олигомера се омережват независимо един от друг, образувайки взаимнопроникваща полимерна мрежа.

4. За първи път се изготвят и охарактеризират стъклоусилени композити с матрици от смес на вододиспергиран полиуретанакрилат и ненаситена полиестерна смола. Доказано е, че използването на смесени матрици от НПС и ВДПУА за получаване на стъклопласти е възможно, целесъобразно и показва синергичен ефект във физикомеханичните свойства на готовите изделия.

Приложни

5. По горе изброените материали са с принос към проучването на възможността за прилагане на УВ-технологията в изготвяне на състави за бързи ремонтни дейности на конструкционни елементи от стъклоусилени композитни материали.

VI. ПУБЛИКАЦИИ, СВЪРЗАНИ С ТЕМАТА НА ДИСЕРТАЦИЯТА

1. Andrey Matev, Petar Veleв, Selen Ismail, Michael Herzog, Preparing, properties and application of waterborne polyurethane-acrylate oligomer as a matrix in UV-cured fiberglasses, Bulgarian Chemical Communications, Special Issue E, volume 49, 2017. (in press)
2. Andrey Matev, Petar Veleв, Michael Herzog, Investigation on the possibility for manufacture of fiberglass, using a matrix obtained from water diluted mixtures of unsaturated polyester and polyurethane resins, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 2017.
3. Andrey Matev, Kiril Dimitrov, T. Döhler, Petar Veleв, Michael Herzog ‘Investigation on the possibility of using water-based polyurethane acrylates in the production process of fiberglass reinforced composite materials‘ IOSR Journal of Polymer and Textile Engineering (IOSR-JPTE) e-ISSN: 2348-019X, p-ISSN: 2348-0181, Vol. 4, Issue 2 (Mar. - Apr. 2017), pp 29-38.