

УДК: 667.64:678.026

А.В. Букетов, В.Г. Кулініч, С.О. Сметанкін, В.А. Андрійчук, В.Л. Алексенко

Херсонська державна морська академія

ВПЛИВ МОДИФІКАТОРУ $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$ НА АДГЕЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНОЇ МАТРИЦІ

Для регулювання властивостей та структури полімерів та полімерних композитів одним із оптимальних способів є їхня фізична модифікація. Відомо, що покращення, або погіршення тих або інших властивостей матеріалу можливо досягти за допомогою введення у сполучне пластифікаторів, наповнювачів, та інших домішок. Вагомих результатів для поліпшення адгезійних властивостей композитних матеріалів можливо досягти за допомогою модифікації активною домішкою навіть у незначній кількості.

У роботі досліджували вплив модифікатора $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$ (КГХН) на адгезійні властивості епоксидних композитів, а саме – адгезійну міцність на розривання та зсув, а також залишкові напруження. У процесі експерименту було встановлено, що введення в епоксидний олігомер ЕД-20 (100 мас.ч.) модифікатора КГХН у кількості $q = 0,25$ мас.ч. призводить до формування матеріалу із наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві від сталльної основи марки Ст 3 – $\sigma_a = 17,7$ МПа, адгезійна міцність при зсуві сталльної основи марки Ст 3 – $\tau = 8,9$ МПа. Залишкові напруження $\sigma_{см} = 1,10$ Мпа модифікованих покриттів при концентрації КГХН $q = 0,50$ мас.ч.

Проведений порівнювальний аналіз результатів вихідної матриці (контрольного зразку) і модифікованих матеріалів показав, що введення даного модифікатора суттєво погіршує адгезійні властивості матеріалу. Показано, що даний модифікатор не доцільно використовувати в якості добавки, яка покращує адгезійні властивості композитних матеріалів.

Ключові слова: композиційні матеріали, адгезійні властивості, матриця, модифікатор.

**A.V. Buketov, V.G. Kulinich, S.A. Smetankin, V.A. Andreychuk, V.L. Aleksenko
ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРА $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$ НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА
ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ**

Для регулирования свойств и структуры полимеров и полимерных композитов одним из оптимальных способов является их физическая модификация. Известно, что улучшения либо ухудшения тех или иных свойств материала возможно достигнуть с помощью введения в связующее пластификаторов, наполнителей и прочих добавок. Существенных результатов для улучшения адгезионных свойств композитных материалов возможно добиться с помощью модификации активной добавкой даже в незначительном количестве.

В работе исследовали влияние модификатора $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$ (КГХН) на адгезионные свойства эпоксидных композитов, а именно - адгезионная прочность на разрыв и при сдвиге, а также остаточные напряжения. В процессе эксперимента было установлено, что введение в эпоксидный олигомер ЭД-20 (100 масс.ч.) модификатора КГХН в количестве $q = 0,25$ масс.ч. приводит к формированию материала со следующими свойствами: адгезионная прочность при отрыве от сталльной основы марки Ст 3 – $\sigma_a = 17,7$ МПа, адгезионная прочность при сдвиге сталльной основы марки Ст 3 – $\tau = 8,9$ МПа. Остаточные напряжения $\sigma_{см} = 1,10$ МПа модифицированных покрытий при концентрации КГХН $q = 0,50$ масс.ч.

Проведенный сравнительный анализ результатов исходной матрицы (контрольного образца) и модифицированных материалов показал, что введение данного модификатора существенно ухудшает адгезионные свойства материала. Показано, что данный модификатор не целесообразно использовать в качестве добавки, улучшающей адгезионные свойства композитных материалов.

Ключевые слова: композиционные материалы, адгезионные свойства, матрица, модификатор.

**A.V. Buketov, V.G. Kulinich, S.A. Smetankin, V.A. Andreychuk, V.L. Aleksenko
THE INFLUENCE OF THE $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$ MODIFIER ON THE ADHESIVE
CHARACTERISTICS OF EPOXY MATRIX**

For polymers and polymer composites structure and characteristics regulation one of the best ways is it's physical modification. It is well known, that improvement, or deterioration of material's characteristics is possible to achieve by filling the matrix by plasticizers, fillers and other extrudants. Significant results for adhesive characteristics of composite materials is possible to improve by modification with active extrudant even in small quantity.

In work it was explored an influence of the modifier $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$ (KGHN) on adhesive characteristics of epoxy composites, more specifically – adhesive strength of bruise and shifting, also frozen-in stresses. During experiment it was established, that filling the epoxy oligomer ED-20 (100 mass fr.) by KGHN modifier in quantity $q = 0.25$ mass fr. is forming the material with the following characteristics: adhesive strength of bruise from steel foundation St-3 $\sigma_a = 17,7$ MPa, adhesive strength of shift of steel foundation St-3 $\tau = 8,9$ MPa. Frozen-in stresses $\sigma_{см} = 1,10$ MPa of modified surfaces with KGHN concentration $q = 0.50$ mass.fr.

Comprehensive result's analyses of initial matrix (control specimen) has shown, that using of current modifier makes significant deterioration of material's adhesive characteristics. It was shown, that current modifier is not preferred, as an extrudant, which composite materials adhesive characteristics.

Key words: composite materials, adhesive characteristics, matrix, modifier.

Постановка проблеми. Различные отрасли техники постоянно развиваются, что вызывает ряд потребностей, сводящихся к созданию новых материалов для конструкций и разнообразных деталей с повышенными эксплуатационными свойствами. Это возможно осуществить с помощью изготовления композиционных материалов (КМ) на полимерной основе. В мире современных технологий существует постоянная необходимость создания новых и улучшенных КМ, которые обладают хорошим соотношением цены и качества. Изделия из эпоксокомпозиатов широко используют в различных областях промышленности. Преимуществами таких композиатов является их достаточно высокая износостойкость, например, при трении в агрессивных средах, повышенные физико-механические свойства, и в то же время относительная простота формирования изделия. Также, благодаря высоким адгезионным и антикоррозионным свойствам покрытия на их основе используют в химической, газотранспортной, нефтеперерабатывающей и различных других промышленности [1]. Одним из способов формирования подобных материалов является их модифицирование различными добавками, с помощью чего задаются требуемые технические параметры материалов [2-4].

Анализ последних исследований и публикаций. Среди существующих полимеров можно отдельно выделить материалы на основе эпоксидного связующего, так как они обладают комплексными улучшенными характеристиками [5, 7]. Для улучшения свойств материалов на основе эпоксидной матрицы используют разнообразные модификаторы и наполнители, отличающиеся физической природой и дисперсностью [6-11]. Улучшенные свойства КМ приводят к увеличению межремонтного периода эксплуатации, в свою очередь обеспечивая экономию материалов и средств на их производства. Поэтому важно разрабатывать КМ с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Цель работы – исследовать влияния модификатора $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$ на адгезионные свойства эпоксидной матрицы к стальной основе марки Ст 3.

Материалы и методика исследования. В качестве матрицы использовали эпоксидную диановую смолу марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84). Для сшивания эпоксидных композиций в качестве отвердителя применяли полиэтиленполиамин ПЭПА (ТУ 6-05-241-202-78). Данный отвердитель позволяет полимеризовать композиции при обычной комнатной температуре. Для предполагаемого улучшения эксплуатационных характеристик композиции использовали модификатор со следующей химической формулой – $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$ (КГХН) (карбон-13-водород-12-хлор-2-нитроген-2). Модификатор вводили в матрицу в следующем диапазоне концентраций: $q = 0,10 \dots 2,0$ масс.ч. Структурная формула КГХН выглядит следующим образом (рис. 1):

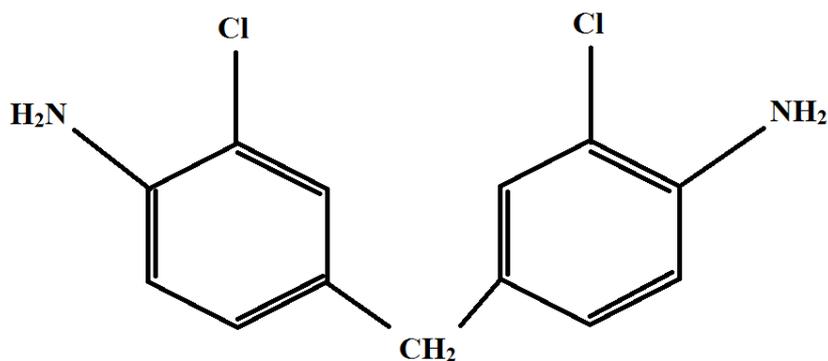


Рис. 1. Структурная формула модификатора $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$

Эпоксидный КМ формировали по следующей технологии: предварительное дозирование эпоксидной диановой смолы ЭД-20, подогрев смолы до температуры $T = 353 \pm 2$ К и ее выдержка при данной температуре в течение времени $\tau = 20 \pm 0,1$ мин; дозирование модификатора и дальнейшее введение его в эпоксидный олигомер; гидродинамическое совмещение олигомера ЭД-20 и модификатора в течение времени $\tau = 1 \pm 0,1$ мин; ультразвуковая обработка (УЗО) композиции в течение времени $\tau = 1,5 \pm 0,1$ мин; охлаждение композиции до комнатной температуры в течение времени $\tau = 60 \pm 5$ мин; введение отвердителя ПЭПА и перемешивание композиции в течение времени $\tau = 5 \pm 0,1$ мин. В дальнейшем формировали КМ по экспериментально установленным режимам: формирование образцов и их выдерживание в течение времени $\tau = 12,0 \pm 0,1$ ч при температуре $T = 29 \pm 2$ К, нагрев со скоростью $v = 3$ К/мин до температуры $T = 393 \pm 2$ К, выдерживание КМ в течение времени $\tau = 2,0 \pm 0,05$ ч, медленное охлаждение до температуры

$T = 293 \pm 2$ К. С целью стабилизации структурных процессов в КМ образцы выдерживали в течение времени $\tau = 24$ ч на воздухе при температуре $T = 293 \pm 2$ К с последующим проведением экспериментальных испытаний.

Экспериментальная часть:

1. Адгезионная прочность к стальной основе (σ_a , МПа) была исследована методом грибков - равномерным разрывом пары склеенных образцов согласно ГОСТ 14760-69 на автоматизированной разрывной машине УМ-5 со скоростью нагрузки $v = 10$ Н/с (рис.1)[11]. Диаметр рабочей части стальных образцов при разрыве составляет $d = 25 \pm 0,1$ мм.

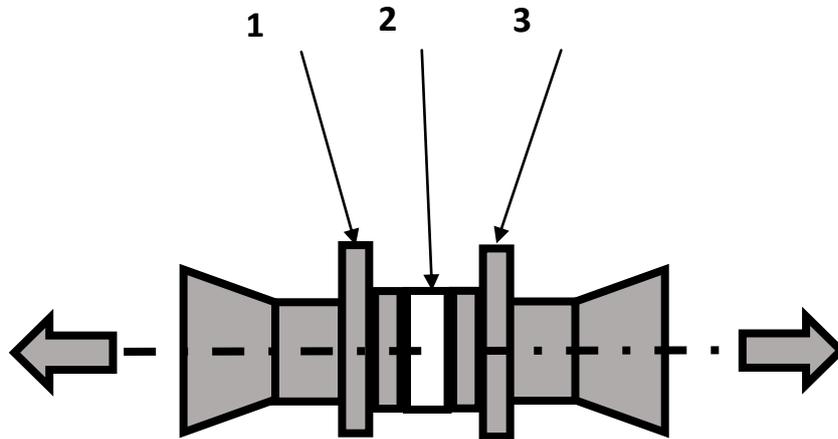


Рис.2 Исследование адгезионной прочности композитов на разрыв:
1, 3 – основание, 2 – композиция

2. Адгезионная прочность при сдвиге (рис.3) [11] исследовали согласно ГОСТ 14759-69.

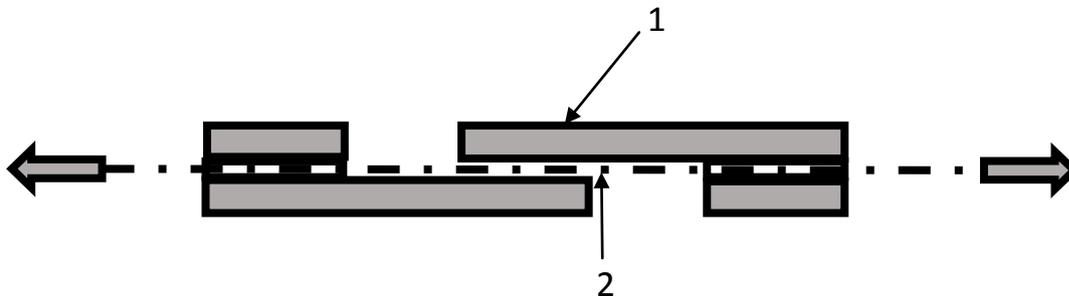


Рис.3. Исследование адгезионной прочности композитов на сдвиг:
1 – основание, 2 – композиция

Результаты исследования и их обсуждение. Экспериментально установлено, что адгезионная прочность при отрыве исходной эпоксидной матрицы к стальной основе марки Ст 3 (контрольные образцы) составляет:

- нормальные напряжения: $\sigma_a = 24,8$ МПа;
- тангенциальные напряжения $\tau = 8,5$ МПа.

Введение в эпоксидный олигомер модификатора КГХН в количестве $q = 0,10$ масс.ч. приводит к существенному уменьшению от $\sigma_a = 24,8$ МПа до $\sigma_p = 14,9$ МПа показателей адгезионной прочности при отрыве КМ от стальной основы марки Ст 3. Дальнейшее введение модификатора в количестве $q = 0,25 \dots 0,50$ масс.ч. позволяет незначительно повысить показатели адгезионной прочности до $\sigma_a = 17,5 \dots 17,7$ МПа. Последующее увеличение концентрации модификатора до $q = 1,00$ масс.ч. приводит к снижению показателей адгезии до $\sigma_a = 15,2$ МПа.

Формирование КМ с содержанием КГХН в количестве $q = 1,25$ масс.ч. обеспечивает создание материала с максимальными показателями адгезионной прочности при разрыве ($\sigma_a = 20,6$ МПа). Однако, этот показатель является меньшим, чем экспериментально установленные значения

для исходной эпоксидной матрицы (контрольной точки) – 24,8 МПа. Это свидетельствует о том, что структурные элементы модификатора активно взаимодействуют как с эпоксидным связующим, так и с металлической основой. Считали, что именно наличие модификатора ослабляет влияние сил межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз «полимер - модификатор», «полимер - стальная основа марки Ст 3».

Последующее введение модификатора в количестве $q = 1,50 \dots 2,00$ масс.ч. также приводит к существенному снижению результатов до $\sigma_a = 14,6 \dots 15,5$ МПа относительно исходной матрицы.

Зависимость адгезионной прочности КМ при сдвиге от количества модификатора показала аналогичную тенденцию. В частности, при введении модификатора КГХН при содержании $q = 0,10$ масс.ч. наблюдали существенное ухудшение показателей адгезионной прочности при сдвиге от $\tau = 8,5$ МПа (для исходной матрицы) до $\tau = 4,2$ МПа. Дальнейшее увеличение концентрации модификатора не привело к улучшению результатов, а лишь показало скачкообразный и неравномерный характер влияния модификатора на свойства эпоксидного связующего относительно концентрации добавки. При последующем введении модификатора в количестве $q = 0,25; 1,00$ и $2,00$ масс.ч. показатели адгезионной прочности при сдвиге наблюдали в пределах статистической погрешности (фактически не изменились) по сравнению с исходной матрицей и составляют $\tau = (8,5 \dots 8,9) \pm 0,4$ МПа. Композиты с количеством вводимой добавки – $q = 0,50; 1,25$ и $1,50$ масс.ч. показали наихудшие результаты с существенно пониженной адгезионной прочностью при сдвиге соответственно: $\tau = 6,2; 5,7; 5,5$ МПа.

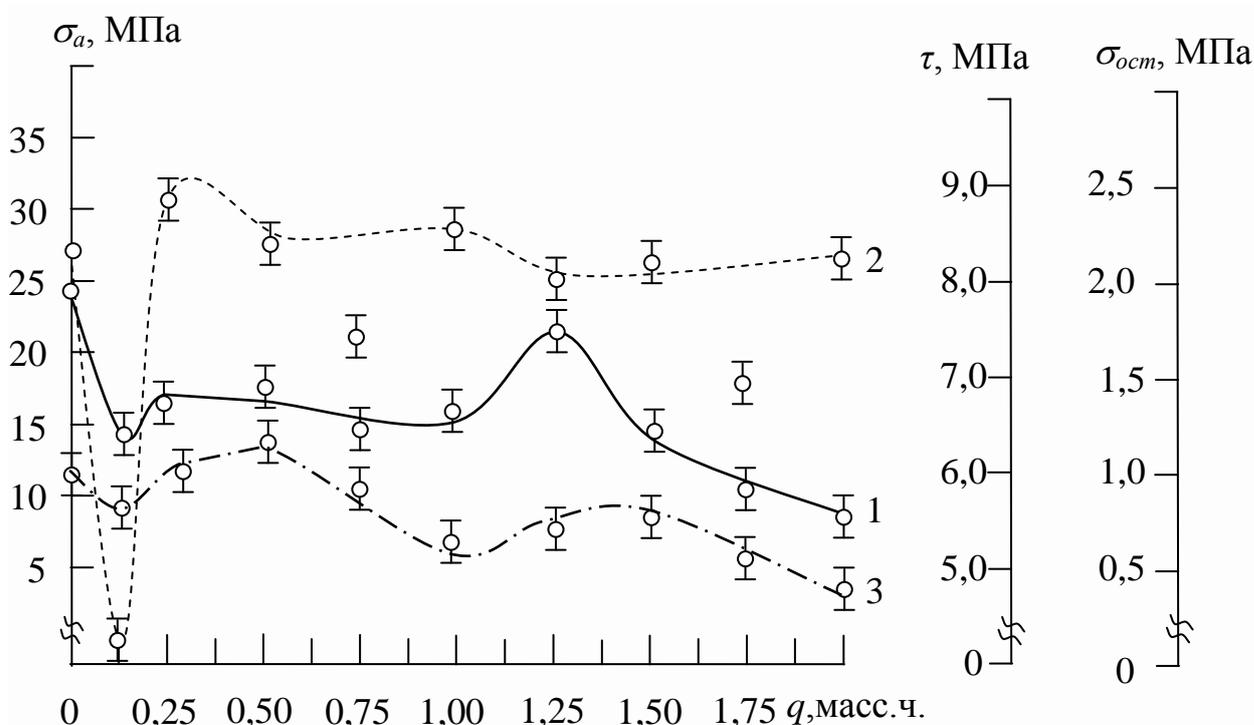


Рис. 3. Зависимость адгезионной прочности и остаточных напряжений КМ от содержания модификатора КГХН ($C_{13}H_{12}Cl_2N_2$): 1 – адгезионная прочность при разрыве (σ_a); 2 – адгезионная прочность при сдвиге (τ); 3 – остаточные напряжения ($\sigma_{ост}$). Материал основы - сталь марки Ст 3.

Известно [12], что прочность клеевых соединения существенно зависит от величины и характера распределения внутренних (остаточных) напряжений, возникающих при формировании клеевого соединения. Эти напряжения, как и внешние механические усилия, прикладываемые к клеевому соединению, снижают энергию активации разрушения клеевого соединения. Поэтому не менее важным с практической и теоретической точки зрения является экспериментальное исследование остаточных напряжений в структуре модифицированных композитных материалов.

При введении модификатора КГХН в количестве $q = 0,10$ масс.ч. остаточные напряжения снижаются, относительно показателей матрицы (1,4 МПа) до 0,89 МПа. В данном случае следует

подчеркнуть, что кривая адгезионной прочности на разрыв (рис. 1, кривая 1) и адгезионной прочности на сдвиг (рис.1, кривая 2) также демонстрирует схожую тенденцию, что говорит о некой корреляции полученных результатов. Дальнейшее введение КГХН в количестве $q = 0,25 \dots 0,50$ масс.ч. привело к незначительному повышению результатов остаточных напряжений в КМ и составляет $\sigma_{ост} = 1,05 \dots 1,10$ МПа. Отметим, что данный диапазон введённого модификатора приводит к существенному снижению адгезионной прочности на разрыв ($\sigma_a = 17,5 \dots 17,7$ МПа). Вместе с тем, адгезионная прочность на сдвиг в точке $q = 0,25$ масс.ч. показывает в пределах погрешности значение исходной матрицы $\tau = 8,5 \pm 0,4$ МПа, в совокупности демонстрируя оптимальный результат, а в точке $q = 0,50$ масс.ч. существенно снижается до $\tau = 6,2$ МПа. Напротив, увеличение концентрации модификатора до $q = 1,00$ масс.ч. привело к существенному снижению ($\sigma_{ост} = 0,57$ МПа) остаточных напряжений (рис.3, кривая 3). Заметим обратную тенденцию с вышеописанными результатами, которая показывает, что адгезионная прочность при отрыве существенно снижается (рис.3, кривая 3) в то время, как адгезионная прочность при отрыве сохраняет показатели исходной матрицы (рис.3, кривая 2). Дальнейшее увеличение количества модификатора до $q = 1,25 \dots 1,50$ масс.ч. снова приводит к незначительному росту остаточных напряжений до $\sigma_{ост} = 0,71 \dots 0,75$ МПа. Следует подчеркнуть, что в точке $q = 1,25$ масс.ч. на кривой зависимости « $\sigma_a - q$ » (рис. 3, кривая 1) адгезионная прочность при отрыве достигает своего максимума, в то же время адгезионная прочность при сдвиге как в этой, так и в следующей точке демонстрирует в пределах погрешности результат одно из наименьших значений (рис. 3, кривая 2). Формирование КМ с содержанием КГХН в количестве $q = 2,00$ масс.ч. обеспечивает создание КМ с наименьшими остаточными напряжениями в структуре материала (рис. 3, кривая 2), однако, как и в вышеописанных данных не обладает повышенными адгезионными характеристиками по сравнению с исходной матрицей (контрольной точкой).

Исходя из вышеописанного, можно констатировать, что увеличение концентрации модификатора привело к снижению остаточных напряжений в материале, однако показало скачкообразный, неравномерный характер влияния модификатора на эпоксидное связующее относительно его концентрации. Динамика неравномерности влияния модификатора на матрицу хорошо согласуется с результатами экспериментальных исследований адгезионной прочности при отрыве и сдвиге, подтверждая достоверность полученных данных. Установлено, что снижение остаточных напряжений в КМ с помощью данного модификатора приводит к сохранению свойств адгезионной прочности на сдвиг исходной матрицы (контрольной точки) и к уменьшению адгезионных свойств на отрыв. В то же время следует отметить, что максимальное значение адгезионных свойств в комплексе ($\sigma_a = 17,7$ МПа, $\tau = 8,9$ МПа) наблюдали для КМ с количеством модификатора $q = 0,25$ масс.ч. При этом такой материал характеризуется незначительным показателем остаточных напряжений – $\sigma_z = 1,05$ МПа. Подчеркнем, что результаты данной оптимальной точки не показывают заметного улучшения при сравнении с результатами исходной матрицы. На основе чего, можно сделать вывод, что использование модификатора КГХН в качестве улучшающей адгезионные свойства добавки является не совсем целесообразным.

Выводы. Доказано, что введение в эпоксидный олигомер ЭД-20 (100 масс.ч.), модификатора КГХН в количестве $q = 0,25$ масс.ч. приводит к формированию материала со следующими оптимальными свойствами: адгезионная прочность при отрыве от стальной основы марки Ст 3 – $\sigma_a = 17,7$ МПа, адгезионная прочность при сдвиге стальной основы марки Ст 3 – $\tau = 8,9$ МПа. Остаточные напряжения материала $\sigma_{ост} = 1,05$ МПа.

Установлено, что снижение остаточных напряжений в КМ с помощью данного модификатора приводит к сохранению свойств адгезионной прочности на сдвиг исходной матрицы (контрольной точки) и к уменьшению адгезионных свойств на отрыв.

После проведения сравнительного анализа результатов исходной матрицы (контрольного образца) и модифицированных материалов, была доказана нецелесообразность использования модификатора КГХН в качестве добавки, улучшающей адгезионные свойства эпоксидной матрицы. Поэтому интересными с научной точки зрения, на наш взгляд, будут результаты исследований физико-механических свойств модифицированных материалов.

Список использованных источников:

1. Тхір І.Г. Фізико-хімія полімерів: навч. посібник [Текст] / Тхір І.Г, Гуменецький Т.В. – Львів: Вид. нац. універ. «Львівська політехніка», 2005. – 240 с.

2. Brooker R.D. The morphology and fracture properties of thermoplastic-toughened epoxy polymers / R.D. Brooker, A.J. Kinloch, A.C. Taylor // Journal of Adhesion, vol. 86, 2010. – P. 726-741.
3. Privalko V.P., Gorodilov B.Ya., Baibak V.V., Privalko E.G. at all // Komposits. Polim. Mater.- 2001.- 23, '1.-P. 61-68.
4. Букетов А.В. Вплив ультразвукової обробки на фізико-механічні і теплофізичні властивості епоксидних нанокомпозитів / А.В. Букетов, О.О. Сапронов, М.В. Браїло, Алексенко В.Л. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2013. – № 5. – С. 126-132.
5. Букетов А.В. Исследование влияния модификатора 4,4'-метиленис(4,1-фенилен)бис(N,N-диэтилдитиокарбамата) на структуру и свойства эпоксидной матрицы / А.В. Букетов, А.А. Сапронов, В.Н. Яцюк, В.О. Скирденко // Пластические массы. – 2014. – № 7-8. – С. 8-17.
6. Чернин И.З. Эпоксидные полимеры и композиции / И.З. Чернин, Ф.М. Смехов, Ю.В. Жердяев. – М.: Химия, 1982. – С. 53-101
7. А.В. Букетов. Исследование влияния 1,4-бис (п,п-диметилдитиокарбамато) бензена на механические свойства эпоксидной матрицы А. В. Букетов [и др.] // Пластические массы. – 2014. – № 3-4. – С. 26-34.
8. Букетов А.В. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів / А.В. Букетов, П. Д. Стухляк, Є.М.Кальба. – Тернопіль: Збруч, 2005. – 182 с.
9. Корякина М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий [Текст] / М. И. Корякина. – М. : Химия, 1988. – 272 с.
10. Стухляк П.Д. Епоксидно-діанові композити: технологія формування, фізико-механічні і теплофізичні властивості [Текст] / П.Д. Стухляк, А.В.Букетов, О.І.Редько. – Тернопіль: Крок, 2011. – 165 с.
11. Оценки эффекта усиления при наполнении эпоксидных связующих наноразмерными частицами различной природы (компьютерные прогнозы)/ Яновский Ю.Г., Никитина Е.А., Никитин С.М., Карнет Ю.Н. // Механика композиционных материалов и конструкций. Т.20. – Москва. :Институт прикладной механики РАН, 2014. — №1. – С.34-57.
12. Бартенев Г.М. Прочность и разрушение высокоэластичных материалов / Г.М.Бартенев, Ю.С. Зуев. – М.: Химия, 1964. – С.28-76

Стаття надійшла до редакції 20.11.2017