

УДК 667.64:678.026

Д.П. Стухляк

Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя

ВПЛИВ МОДИФІКАТОРА 2,4-ДІАМІНОТОЛУЕНУ НА АДГЕЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАЛИШКОВІ НАПРУЖЕННЯ ЗАХИСНИХ ПОЛІМЕРНИХ ПОКРИТТІВ

Показано, що одним з основних засобів регулювання структури та властивостей полімерних композитів є їх фізична модифікація. Обґрунтовано, що додатково поліпшити властивості епоксидних композитів можна введенням у зв'язувач на попередній стадії формування модифікаторів за гомеопатичного вмісту. У цьому плані перспективним є використання як модифікатора 2,4-діамінотолуену, що містить амініні групи. Останнє передбачає взаємодію з твердником ПЕПА і у подальшому створення комплексних сполук з епоксидним олігомером.

У роботі досліджено вплив модифікатора 2,4-діамінотолуену на адгезійні властивості епоксидної матриці. У результаті аналізу отриманих даних встановлено оптимальну концентрацію модифікатора, за якої забезпечують максимальні показники адгезійної міцності матриці при відриві від сталеві основи зі сталі Ст.3 і зсуві. Доведено, що модифікатор, взаємодіючи з епоксидним олігомером у процесі формування композиту, активує процеси взаємодії на межі поділу фаз «адгезив – субстрат». Це забезпечує отримання матеріалу не лише з поліпшеними показниками адгезійної міцності, але й з незначними залишковими напруженнями.

Ключові слова: матриця, епоксидний композит, модифікатор, адгезійні властивості, міцність, основа, залишкові напруження.

Д.П. Стухляк

Тернопольский национальный технический университет имени Ивана Пулюя

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРА 2,4-ДИАМИНОТОЛУЭНА НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА И ОСТАТОЧНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Показано, что одним из основных методов регулирования структуры и свойств полимерных композитов является их физическая модификация. Обосновано, что дополнительно улучшить свойства эпоксидных композитов возможно введением в связующее на предыдущей стадии формирования модификаторов при гомеопатическом содержании. В этом плане перспективным является использование в качестве модификатора 2,4-диаминотолуэна, содержащего аминные группы. Последнее предполагает взаимодействие с отвердителем ПЕПА и, в дальнейшем, создание комплексных соединений с эпоксидным олигомером.

В работе было исследовано влияние модификатора 2,4-диаминотолуэна на адгезионные свойства эпоксидной матрицы. В результате анализа полученных данных установлено оптимальную концентрацию модификатора, при которой обеспечивают максимальные показатели адгезионной прочности матрицы при отрыве от стальной основы из стали Ст 3 и сдвиге.

Доказано, что модификатор, взаимодействуя с эпоксидным олигомером в процессе формирования композита, активизирует процессы взаимодействия на границе раздела фаз «адгезив - субстрат». Это обеспечивает получение материала не только с улучшенными показателями адгезионной прочности, но и с незначительными остаточными напряжениями.

Ключевые слова: матрица, эпоксидный композит, модификатор, адгезионные свойства, прочность, основа, остаточные напряжения.

D.P. Stukhlyak

Ternopil National Technical University named after Ivan Puluy

2,4-DIAMINOTOLUENE MODIFIER EFFECT ON ADHESIVE PROPERTIES AND PROTECTIVE POLYMER COATINGS RESIDUAL STRESSES

It is shown that one of the main method of regulating the structure and properties of polymer composites is their physical modification. It is proved that it is possible to improve the properties of epoxy composites by entering homeopathic dose of bonding additive into the binder during the previous stage of modifiers formation. From this perspective the usage of 2,4-diaminotoluene modifier containing amine groups is promising. It involves interaction with the PEPA hardener and the future development of complex compounds with an epoxy oligomer.

2,4-diaminotoluene modifier effect on the adhesion properties of the epoxy matrix is investigated in this article. As a result of obtained data analysis the most suitable concentration of the modifier is determined that provides maximum adhesion strength of the matrix when it is separated from the steel base of grade St 3 and the shift.

It is substantiated that the modifier activates the interaction processes at the boulder line of the «adhesive-substrate» phases by interacting with the epoxy oligomer during the polymer formation. It leads to material formation with improved adhesion strength criteria, but also with low residual stresses characteristics.

Key words: matrix, epoxy composite, modifier, adhesion properties, strength, basis, residual stresses.

Постановка проблеми. На сьогодні актуальним є питання підвищення надійності експлуатації деталей механізмів та машин. Важливим у цьому плані є поліпшення корозійної тривкості та зносостійкості устаткування, що досягають нанесенням захисних покриттів різного функційного призначення. Перспективним є використання багаточарових полімерних

композитних покриттів (КП) робочих поверхонь, що експлуатуються при різних умовах. Слід зауважити, що багатошарові функційні покриття, як правило, містять функціональний шар, який сприймає навантаження факторів зовнішнього середовища, проміжний шар, що виконує демпферні функції, і адгезійний шар, який безпосередньо забезпечує міцність з'єднання адгезиву з основою. Виходячи з наведеного вище можна констатувати, що одним з важливих критеріїв, які визначають довговічність захисних покриттів, є показники їх адгезійної міцності до металевої основи. Останні у свою чергу залежать від вмісту та активності до взаємодії його компонентів. Тому актуальним завданням сучасного матеріалознавства є розроблення адгезійного шару при створенні захисних композитних покриттів різного функційного призначення.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Авторами [1-4] показано, що перспективним при формуванні полімерних КП є використання у вигляді основи епоксидних діанових смол. Останні містять епоксидні та гідроксильні групи, що, взаємодіючи із металевим субстратом при зшиванні матеріалу, забезпечують високі показники адгезійної міцності покриття до металевої основи. Виходячи з різних природних умов експлуатації устаткування, вважають [5, 6], що епоксидні композити доцільно зшивати твердником холодного затверджування поліетиленполіаміном (ПЕПА). Вводячи у епоксидні смоли ПЕПА за визначених концентрацій у промислових умовах отримують композити з високим вмістом гель-фракції (92...94%), що, у свою чергу, дозволяє отримати матеріали і захисні покриття на їх основі з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

Доведено, що додаткового поліпшення властивостей епоксидних композитів досягали введенням у зв'язувач, на попередній стадії формування композитів, модифікаторів за геомеопатичного вмісту. У цьому плані перспективним є використання як модифікатора 2,4-діамінотолуену, що містить аміні групи. Останнє передбачає взаємодію з твердником ПЕПА і у подальшому створення комплексних сполук з епоксидним олігомером. Тому дослідження впливу модифікатора 2,4-діамінотолуену на властивості епоксидних композитів є цікавим з наукової і практичної точки зору.

Мета роботи – дослідити вплив модифікатора 2,4-діамінотолуену на адгезійні властивості та залишкові напруження захисних епоксикомпозитних покриттів.

Матеріали та методика дослідження. Як основний компонент для зв'язувача при формуванні епоксидних композитних матеріалів (КМ) вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується високою адгезійною та когезійною міцністю, незначною усадкою і технологічністю при нанесенні на поверхні складного профілю. Структурна формула і модель епоксидного діанового олігомеру ЕД-20 наведена на рис.1 [5]. Як модифікатор використано 2,4-діамінотолуен (ДАТ). Модифікатор вводили у зв'язувач за вмісту від 0,10 до 2,00 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 (тут і далі за текстом мас. ч. наводять на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20). Молекулярна формула модифікатора: $C_7H_{10}N_2$. Молекулярна маса 2,4-діамінотолуену – 122.1677. Температура плавлення – 98 °С. Дана речовина із серії діамінів феніленового ряду. Модифікатор розчинний у полярних органічних розчинниках – метанол, етанол, ацетон, етилацетат, малорозчинний у воді. Використовується як синтон для синтезу акридинових барвників. Структурну формулу модифікатора наведено на рис. 2.

Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. Відомо, що ПЕПА є низькомолекулярною речовиною, яка складається з таких взаємозв'язаних компонентів: $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$. Структурну формулу і модель фрагменту твердника ПЕПА наведено на рис. 3. Різні стадії зшивання моделювали і досліджували при введенні твердника у композицію за вмісту 10 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 з метою визначення оптимального для відповідних характеристик співвідношення компонентів у системі «зв'язувач – модифікатор». Характеристики епоксидного діанового олігомеру, модифікатора і твердника наведено у табл. 1.

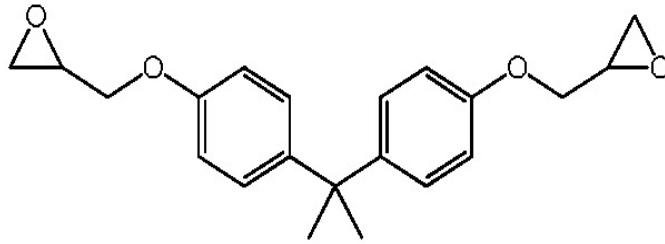


Рис. 1. Структурна формула фрагменту епоксидного діанового олігомеру ЕД-20 [5].

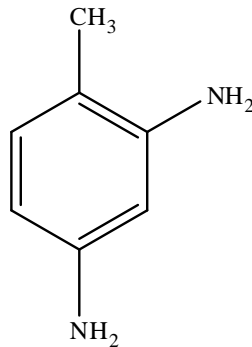


Рис. 2. Загальний вигляд хімічних зв'язків модифікатора 2,4-діамінотолуену (ДАТ)

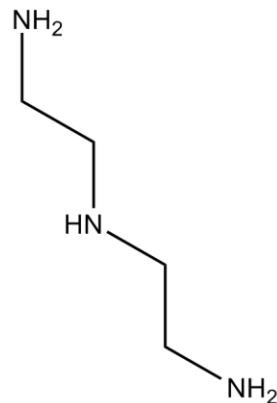


Рис. 3. Структурна формула фрагменту твердника ПЕПА [5].

Таблиця 1

Характеристики	Характеристики компонентів епоксидного зв'язувача		
	Епоксидний олігомер ЕД-20	Модифікатор ДАТ	Твердник ПЕПА
Молекулярна маса	390...430	122	230...250
Вміст епоксидних груп, %	20,0...22,5	—	—
Вміст гідроксильних груп, %	1,25	—	—
Середня функціональність за епоксидними групами, f_n	2,0	—	—
Вміст азоту, %	—	22,93	19,5...22,0
Вміст вуглецю, %	—	68,82	—
Вміст водню, %	—	8,25	—
В'язкість, η , Па·с	13...20	—	0,9
Густина, ρ , г/см ³	1,16	—	1,05

Епоксидні композити і покриття на їх основі формували за такою технологією: підігрівання смоли до температури $T = 353 \pm 2$ К і витримка при даній температурі впродовж часу $\tau = 20 \pm 0,1$ хв; гідродинамічне суміщення олігомеру і модифікатора впродовж часу $\tau = 1 \pm 0,1$ хв;

ультразвукова обробка (УЗО) композиції впродовж часу $\tau = 1,5 \pm 0,1$ хв; охолодження композиції до кімнатної температури впродовж часу $\tau = 60 \pm 5$ хв; введення твердника і суміщення компонентів композиції впродовж часу $\tau = 5 \pm 0,1$ хв. Затверджували КМ за режимом: формування зразків та їх витримання впродовж часу $\tau = 12,0 \pm 0,1$ год за температури $T = 293 \pm 2$ К, нагрівання зі швидкістю $v = 3$ К/хв до температури $T = 393 \pm 2$ К, витримання впродовж часу $\tau = 2,0 \pm 0,05$ год, повільне охолодження до температури $T = 293 \pm 2$ К. З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували впродовж часу $\tau = 24$ год на повітрі за температури $T = 293 \pm 2$ К з наступним проведенням експериментальних випробувань.

Адгезійну міцність матриці до металеві основи досліджували, вимірюючи руйнівні напруження («метод грибків») при рівномірному відриві пари склесних зразків згідно ГОСТ 14760 - 69. Дослідження адгезійної міцності при зсуві проводили згідно ГОСТ 14759 - 69, аналогічно вимірюючи силу відривання клейових з'єднань зразків на автоматизованій розривній машині УМ-5 при швидкості навантаження $v = 10$ м/с. Діаметр робочої частини зразків при відриві становив $d = 25$ мм. Слід зазначити, що площа склеювання зразків, які досліджували при відриві та зсуві, була однаковою.

Залишкові напруження у матриці визначали консольним методом [5]. Покриття товщиною $\delta = 0,3 \dots 0,8$ мм формували на металевій основі. Параметри основи: загальна довжина $l = 100$ мм, робоча довжина $l_0 = 80$ мм, товщина $\delta = 0,3$ мм. Відхилення значень при дослідженнях показників адгезійних властивостей і залишкових напружень у КМ становило 4...6 % від номінального.

Результати досліджень та їх обговорення. На попередньому етапі експериментально досліджено властивості вихідної епоксидної матриці. Встановлено (рис. 4), що показники її адгезійної міцності при відриві і зсуві, а також залишкових напружень становлять відповідно $\sigma_a = 24,8$ МПа, $\tau = 8,5$ МПа, $\sigma_s = 1,4$ МПа.

На першому етапі досліджували залежність адгезійної міцності епоксидних КМ від вмісту модифікатору 2,4-діамінотолуену (ДАТ). Доведено (рис. 4, крива 1), що при введенні ДАТ за незначного вмісту $q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч. адгезійна міцність КМ порівняно з вихідною матрицею монотонно зростає від $\sigma_a = 24,8$ МПа до $\sigma_a = 34,7 \dots 36,2$ МПа. Максимум на кривій залежності адгезійної міцності при відриві від вмісту модифікатора спостерігали при введенні добавки у композит у кількості $q = 1,0$ мас.ч. Такий композит відрізняється наступними показниками адгезійної міцності при відриві – $\sigma_a = 39,1$ МПа. Надалі збільшення кількості модифікатора у полімері призводить до формування композитів, які характеризуються дещо меншими показниками адгезійної міцності – $\sigma_a = 30,2 \dots 31,8$ МПа. Отримані результати можна пояснити наступним.

Вище було показано, що модифікатор 2,4-діамінотолуен містить метильні ($-\text{CH}_3$) і амінні ($-\text{NH}_2$) бокові групи, які прикріплені до бензольного кільця. При введенні добавки за незначного вмісту ($q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч.), на наш погляд, відбувається взаємодія даних бокових груп з молекулами твердника, у результаті чого відбувається полімеризація модифікатора. З іншого боку водночас відбуваються процеси зшивання металічних і амінних груп модифікатора з гідроксильними та епоксидними групами епоксидного олігомера за допомогою твердника, що дозволяє отримати тривимірну сітку полімера з підвищеним вмістом гель-фракції. В результаті підвищуються показники адгезійних властивостей (при відриві) модифікованої матриці порівняно з вихідною.

Водночас зазначимо, що у модифікованій матриці присутня і золь-фракція, вміст якої залежить від кількості непрореагованих при полімеризації активних груп компонентів системи. Тому є очевидним, що мінімум золь-фракції, на наш погляд, існує у КМ із вмістом модифікатора у кількості $q = 1,0$ мас.ч., позаяк на кривій залежності «адгезійна міцність при відриві – вміст модифікатора» показники σ_a є найвищими ($\sigma_a = 39,1$ МПа). Можна констатувати, що такий вміст модифікатора у епоксидному полімері є критичним, а кількість хімічних зв'язків на одиницю об'єму матриці – максимальною. Надалі збільшення вмісту модифікатора призводить до перенасичення системи активними групами добавки, що, у свою чергу, зумовлює збільшення вмісту золь-фракції у КМ. А це безумовно погіршує адгезійні характеристики модифікованих полімерних композитів.

Дещо інші результати спостерігали при дослідження адгезійної міцності при зсуві від вмісту модифікатора. Встановлено (рис. 4, крива 2), що введення добавки за вмісту ($q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч.) призводить до зменшення порівняно з вихідною матрицею адгезійної міцності при зсуві від $\tau = 8,5$ МПа до $\tau = 7,5 \dots 7,7$ МПа. Далі при введенні у епоксидний олігомер модифікатора у

кількості $q = 1,0 \dots 1,5$ мас.ч. забезпечує збільшення адгезійної міцності при зсуві КМ до $\tau = 8,6 \dots 8,9$ МПа. Збільшення вмісту ДАТ понад критичного вмісту (до $q = 2,0$ мас.ч.) не приводить до поліпшення адгезійних властивостей досліджуваних КМ (значення знаходяться у межах похибки експерименту). Отримані результати можна пояснити тим, що тангенціальні напруження є визначальними для показників адгезійної міцності при зсуві досліджуваних КМ. Навпаки, при відриві зразків визначальними є нормальні напруження, а тангенціальні – незначні. Виходячи з цього можна стверджувати про інший механізм руйнування зразків при зсуві, порівняно з відривом. Однак, спостерігали кореляцію розміщення максимуму на кривих залежностей «адгезійна міцність при відриві – вміст модифікатора» та «адгезійна міцність при зсуві – вміст модифікатора», що дозволило встановити критичний вміст добавки у КМ. Доведено (рис. 4, крива 1, крива 2), що за вмісту модифікатора 2,4-діамінотолуену у кількості $q = 1,0$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 формується матеріал з наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 39,1$ МПа; адгезійна міцність при зсуві – $\tau = 8,6$ МПа. Спостерігали підвищення, порівняно з вихідною епоксидною матрицею, показників адгезійної міцності при відриві у 1,6 разів, при цьому показники адгезійної міцності при зсуві практично не змінюються.

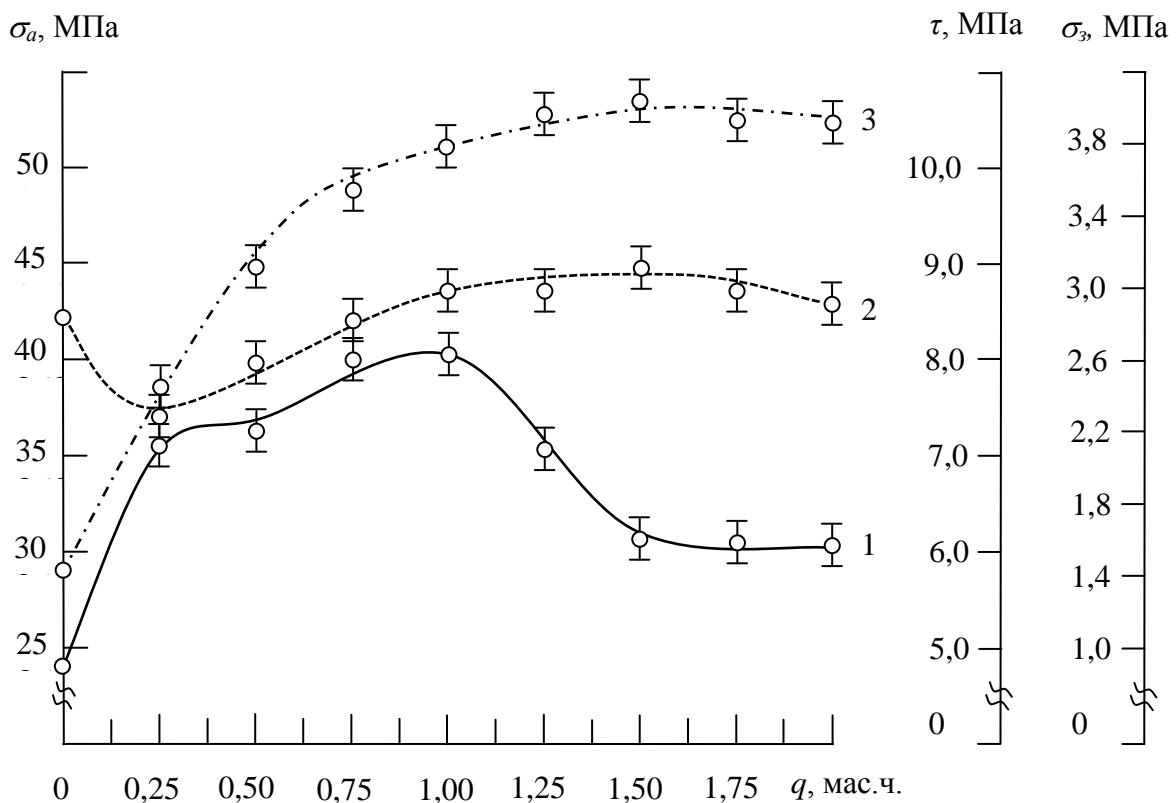


Рис. 4. Залежність адгезійної міцності і залишкових напружень у КМ від вмісту модифікатора ДАТ: 1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a); 2 – адгезійна міцність при зсуві (τ); 3 – залишкові напруження (σ_3). Матеріал основи – сталь марки Ст 3.

Відомо [1, 2], що одним з важливих показників надійності експлуатації виробів є показники залишкових напружень у захисних покриттях. Останні визначають не лише довговічність покриттів у звичайних умовах експлуатації, але і є важливими для прогнозування ресурсу роботи устаткування при критичних динамічних навантаженнях. Тому вважали за необхідність дослідити залежність залишкових напружень у епоксидних КМ від вмісту модифікатора ДАТ.

Експериментально встановлено (рис. 4), що залишкові напруження у вихідній епоксидній матриці становлять $\sigma_3 = 1,4$ МПа. Доведено (рис. 4, крива 3), що введення модифікатора приводить до монотонного збільшення величини залишкових напружень у модифікованих КМ. Максимум ($\sigma_3 = 3,7 \dots 3,9$ МПа) на кривій залежності «залишкові напруження – вміст модифікатора» спостерігали у діапазоні концентрацій добавки, який становить $q = 1,0 \dots 1,5$ мас.ч. Надалі збільшення кількості модифікатора практично не приводить до зміни залишкових напружень

(значення знаходяться у межах похибки експерименту). Очевидно, що у присутності модифікатора збільшується кількість хімічних зв'язків як на межі поділу фаз «модифікована матриця – металева основа», так і у об'ємі адгезиву. Це приводить до формування термодинамічно і кінетично неврівноваженої структури композитів, що передбачає зростання залишкових напружень. Порівняльний аналіз результатів дослідження (рис. 4) доводить, що для матеріалів з високими показниками адгезійної міцності спостерігали підвищені значення залишкових напружень, а це свідчить про достовірність результатів проведених експериментальних досліджень.

Висновки. У роботі встановлено оптимальний вміст модифікатора 2,4-діамінотолуену для формування модифікованого епоксидного захисного покриття з покращеними адгезійними характеристиками і незначними залишковими напруженнями. Доведено, що при введенні модифікатора 2,4-діамінотолуену у кількості $q = 1,0$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 формується матеріал з наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 39,1$ МПа; адгезійна міцність при зсуві – $\tau = 8,6$ МПа. Це забезпечує підвищення, порівняно з вихідною епоксидною матрицею, показників адгезійної міцності при відриві у 1,6 разів, при цьому показники адгезійної міцності при зсуві практично не змінюються. Водночас слід зазначити, що введення модифікатора у кількості $q = 1,0$ мас.ч. зумовлює підвищення залишкових напружень у покриттях від $\sigma_3 = 1,4$ МПа (для вихідної епоксидної матриці) до $\sigma_3 = 3,7$ МПа. Отриманий матеріал доцільно використовувати у вигляді матриці для формування покриттів різного функціонального призначення.

Література

1. Стухляк П.Д. Структурные уровни разрушения эпоксидных композитных материалов при ударном нагружении / П.Д. Стухляк, А.В. Букетов, С.В. Панин, П.О. Марущак, К.М. Мороз, М.А. Полтаранин, Т. Вухерер, Л.А. Корниенко, Б.А. Люкшин // Физическая мезомеханика. - 2014. - Т. 17. - № 2. - С. 65-83.
2. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. – 3-е изд., испр. – М.: Химия, 2000. – 480 с.
3. Sapronov O. Investigation of Pm-75 Carbon Black Addition on the Properties of Protective Polymer Coatings // O.Sapronov, P.Maruschak, N.Buketova, O.Leschenko, S.Panin / Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures, 2016, AIP Conf. Proc. 1783, 020194-1–020194-4; doi: 10.1063/1.4966488.
4. Buketov A.V. Impact toughness of nanocomposite materials filled with fullerene C60 particles / A.V. Buketov, A.A. Sapronov, N.N. Buketova, M.V. Brailo, P.O. Marushak, S.V. Panin, M.Yu. Amelin // Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal. – Vol. 9(2). – 2018. – P.141–161.
5. Стухляк П.Д., Букетов А.В., Редько О.І. Епоксидно-діанові композити: технологія формування, фізико-механічні і теплофізичні властивості: монографія. – Тернопіль: Крок, 2011. – 165 с.
6. Сапронов А.А. Исследование процесса термической деструкции в эпоксикомпозитах, наполненных фуллереном C60 / А.А. Сапронов, Н.Н. Букетова // Научно-технический журнал. Наноиндустрия. – Випуск 2(72). – 2017. – С. 90-99.

Стаття надійшла до редакції 18.06.2018