

УДК 667.64:678.026

А.В. Букетов¹, А.Г. Кулініч¹, В.М. Гусев¹, С.О. Сметанкін¹, В.М. Яцюк²¹Херсонська державна морська академія, Україна²Науково-дослідний експертно-криміналістичний центр при УМВС України в Тернопільській області**ДОСЛІДЖЕННЯ АДГЕЗІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МОДИФІКОВАНИХ 4-АМІНОБЕНЗОЙНОЮ КИСЛОТОЮ ПОЛІМЕРНИХ КОМПЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ**

Важливим фактором підвищення ефективності розвитку сучасної техніки є використання полімерних композитних матеріалів, які за своїми експлуатаційними характеристиками у більшості випадків є кращими порівняно з традиційними металами та сплавами. При цьому фізична модифікація полімерних матеріалів дає змогу створювати композитні матеріали із заданим комплексом властивостей. Проаналізовано вплив модифікатора 4-амінобензойної кислоти на адгезійні властивості полімерних композитних матеріалів на основі епоксидного олігомеру. Експериментально встановлено, що максимальні значення адгезійної міцності композиційних матеріалів при відриві від сталеві основи марки Ст3 отримано за вмісту модифікатора у кількості $q = 0,10$ мас.ч. та $q = 1,00$ мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20. Отримані результати свідчать про підвищення ступеня гелеутворення у матриці при введенні модифікатора за оптимального вмісту за рахунок наявності у структурі добавки активних функціональних груп, які здатні до хімічної взаємодії з функціональними групами епоксидної смоли. Це у свою чергу забезпечує підвищення адгезійної міцності модифікованої матриці порівняно з вихідною.

Ключові слова: матриця, епоксидні полімери, модифікатор, адгезійна міцність, залишкові напруження.

А.В. Букетов¹, А.Г. Кулініч¹, В.Н. Гусев¹, С.А. Сметанкін¹, В.Н. Яцюк²¹Херсонская государственная морская академия, Украина²Научно-исследовательский экспертно-криминалистический центр при УМВД Украины в Тернопольской области**ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ 4-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Важным фактором повышения эффективности развития современной техники является использование полимерных композитных материалов, которые по своим эксплуатационным характеристикам в большинстве случаев являются лучшими по сравнению с традиционными металлами и сплавами. При этом физическая модификация полимерных материалов позволяет создавать композитные материалы с заданным комплексом свойств. Проанализировано влияние модификатора 4-аминобензойной кислоты на адгезионные свойства полимерных композитных материалов на основе эпоксидного олигомера. Экспериментально установлено, что максимальные значения адгезионной прочности композиционных материалов при отрыве от стальной основы марки Ст3 получено при содержании модификатора в количестве $q = 0,10$ масс.ч. и $q = 1,00$ масс.ч. на 100 масс.ч. олигомера ЭД-20. Полученные результаты свидетельствуют о повышении степени гелеобразования в матрице при введении модификатора при оптимальном содержании за счет наличия в структуре добавки активных функциональных групп, которые способны к химическому взаимодействию с функциональными группами эпоксидной смолы. Это в свою очередь обеспечивает повышение адгезионной прочности модифицированной матрицы по сравнению с исходной.

Ключевые слова: матрица, эпоксидные полимеры, модификатор, адгезионная прочность, остаточные напряжения.

A.V. Buketov¹, A.G. Kulinich¹, V.M. Gusev¹, S.A. Smetankin¹, V.M. Yatsyuk²¹Kherson State Maritime Academy, Ukraine²Scientific-Research Criminalistic Center of the Ministry of Internal Affairs of Ukraine, Ternopil Region, Ukraine**RESEARCH OF ADHESION PROPERTIES OF MODIFIED 4-AMINOBENZOIC ACID POLYMER COMPOSITE MATERIALS**

Annotation. An important factor in improving the efficiency of the development of modern technology is the use of polymer composite materials, which in their performance characteristics in most cases are better than traditional metals and alloys. In this case, the physical modification of polymeric materials allows the creation of composite materials with a given set of properties. The effect of the 4-aminobenzoic acid modifier on the adhesion properties of polymeric composite materials based on an epoxy oligomer is analyzed. It was experimentally established that the maximum values of the adhesive strength of composite materials, when separated from the steel base of St3 grade, were obtained with a modifier content of $q = 0.10$ mass parts and $q = 1.00$ parts by weight by 100 parts by mass oligomer ED-20. The obtained results indicate an increase in the degree of gelation in the matrix when the modifier is introduced at the optimum content due to the presence of active functional groups in the structure of the additive that are capable of chemical interaction with the functional groups of the epoxy resin. This, in turn, provides an increase in the adhesive strength of the modified matrix as compared to the initial one.

Key words: matrix, epoxy polymers, modifier, adhesion strength, residual stresses.

Постановка проблеми. Сучасний розвиток науки і технологій вимагає створення нових матеріалів з комплексом спеціальних властивостей. Серед таких матеріалів підвищену увагу привертають полімери, оскільки на їх основі відносно технологічно нескладно з незначними витратами можна створювати необхідні матеріали з наперед заданими властивостями. Це дасть змогу задовольнити потреби промисловості в нових матеріалах.

Підґрунтям для отримання сучасних полімерних композитних матеріалів (КМ) є результати досліджень, що спрямовані на створення наукових основ технології одержання наповнених полімерів. Основними напрямками таких досліджень є: вивчення адгезії полімерів до наповнювачів, поверхневих явищ на межі поділу фаз «полімер – наповнювач»; дослідження взаємодії полімеру й наповнювача, яка визначає механізм зміцнювання і умови, за яких реалізується оптимальний комплекс фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей наповнених полімерів [1, 2].

Найкраще змочування полімерами твердих тіл буде мати місце за умови сильної адсорбційної взаємодії полімеру й наповнювача чи основи, за якої сили взаємодії на межі поділу фаз мали би змогу розгорнути полімерну молекулу. Отже, вибір способу модифікації поверхні наповнювача повинен передбачати забезпечення міцного зв'язку полімерних молекул з поверхнею наповнювача. Зміцнення взаємодії поверхні твердого тіла з полімером можна досягти різними шляхами, з яких найбільше значення має поверхнева хімічна модифікація наповнювача або фізична модифікація зв'язувача органічними та неорганічними добавками. Має місце також хімічне щеплення полімеру до неорганічної поверхні [1, 2].

Відомо [1-12], що одним з основних класів матеріалів, які відповідають жорстким, часто суперечливим вимогам, таким як забезпечення мінімальної маси конструкцій, максимальної міцності, жорсткості, надійності, довговічності при роботі у важких умовах навантаження, при високих температурах і в агресивних середовищах є полімерні КМ.

Розвиток технології формування полімерних КМ на сьогодні визначається науковими дослідженнями в області полімерного матеріалознавства, оскільки проблема взаємодії модифікаторів, наповнювачів та зв'язувачів дуже багатогранна.

Полімери і модифіковані матеріали на їх основі знайшли широке використання як конструкційні матеріали. До таких матеріалів ставлять підвищені вимоги щодо їх фізико-механічних властивостей, які насамперед залежать від надмолекулярної структури. Адгезія полімеру до поверхні наповнювача чи основи є одним з основних факторів, які визначають фізико-механічні властивості наповнених систем.

Низькомолекулярний епоксидний олігомер марки ЕД-20 характеризується високою адгезійною та когезійною міцністю, незначною усадкою в процесі твердіння і технологічністю при нанесенні на поверхні складного профілю. Це дозволяє широко використовувати його в машино-та суднобудуванні, інших галузях промисловості.

Вводячи добавки до епоксидних смол, можна отримати епоксидні композиції, що мають різноманітні властивості. Застосування КМ на основі епоксидних смол передбачає направлене і наперед задане регулювання експлуатаційних характеристик гетерогенних систем науково-обґрунтованим введенням структурно-активних модифікаторів та наповнювачів [3]. У цьому плані перспективним є використання модифікатора 4-амінобензойної кислоти для поліпшення фізико-механічних властивостей КМ на основі епоксидного олігомеру.

Мета роботи – дослідити адгезійну міцність епоксидної матриці, яка модифікована 4-амінобензойною кислотою, до сталюї основи марки Ст 3.

Матеріали та методика дослідження. Виходячи з наведеного вище, як основний компонент для зв'язувача при формуванні КМ вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). Структурна формула і модель епоксидного діанового олігомеру ЕД-20 наведена на рис. 1. Як модифікатор використано 4-амінобензойну кислоту. 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). Формула 4-амінобензойної кислоти має вигляд $C_7H_7NO_2$. Структурну формулу і модель 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.

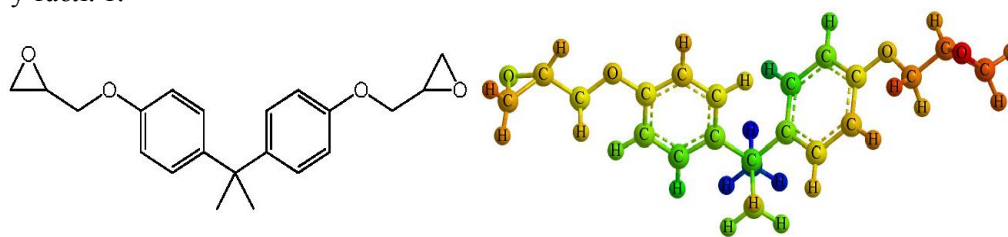


Рис. 1. Структурна формула фрагменту епоксидного діанового олігомеру ЕД-20 [4]

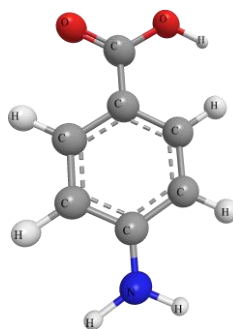


Рис. 2. Структурна формула фрагменту модифікатора 4-амінобензойної кислоти ($C_7H_7NO_2$)

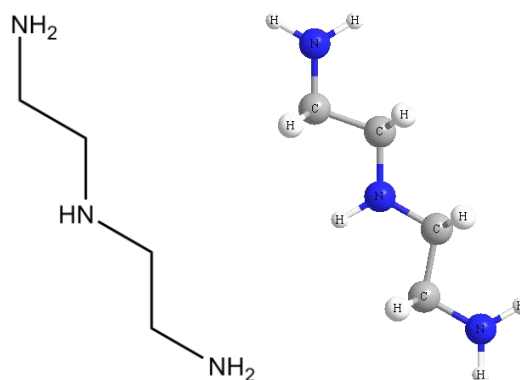


Рис. 3. Структурна формула фрагменту твердника ПЕПА [4]

Таблиця 1.

Характеристики компонентів епоксидного зв'язувача

| Характеристики | Епоксидний олігомер ЕД-20 | Модифікатор 4-амінобензойна кислота ($C_7H_7NO_2$) | Твердник ПЕПА |
|--|---------------------------|--|---------------|
| Молекулярна маса | 390...430 | 137,14 | 230...250 |
| Вміст епоксидних груп, % | 20,0...22,5 | – | – |
| Вміст гідроксильних груп, % | 1,25 | – | – |
| Середня функціональність за епоксидними групами, f_n | 2,0 | – | – |
| Вміст вуглецю, % | – | 61,31 | – |
| Вміст водню, % | – | 5,14 | – |
| Вміст азоту, % | – | 10,21 | 19,5...22,0 |
| Вміст кисню, % | – | 23,33 | – |
| В'язкість, η , Па·с | 13...20 | – | 0,9 |
| Густина, ρ , г/см ³ | 1,16 | 1,37 | 1,05 |

Епоксидні композити 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 перемішування 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 металевію 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 за 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 дослідження та їх обговорення. Експериментально встановлено, що адгезійна міцність модифікованої епоксидної матриці при відриві становить $\sigma_a = 24,8$ МПа, адгезійна міцність при зсуві $\tau = 8,5$ МПа, а залишкові напруження $\sigma_3 = 1,4$ МПа (рис. 4).

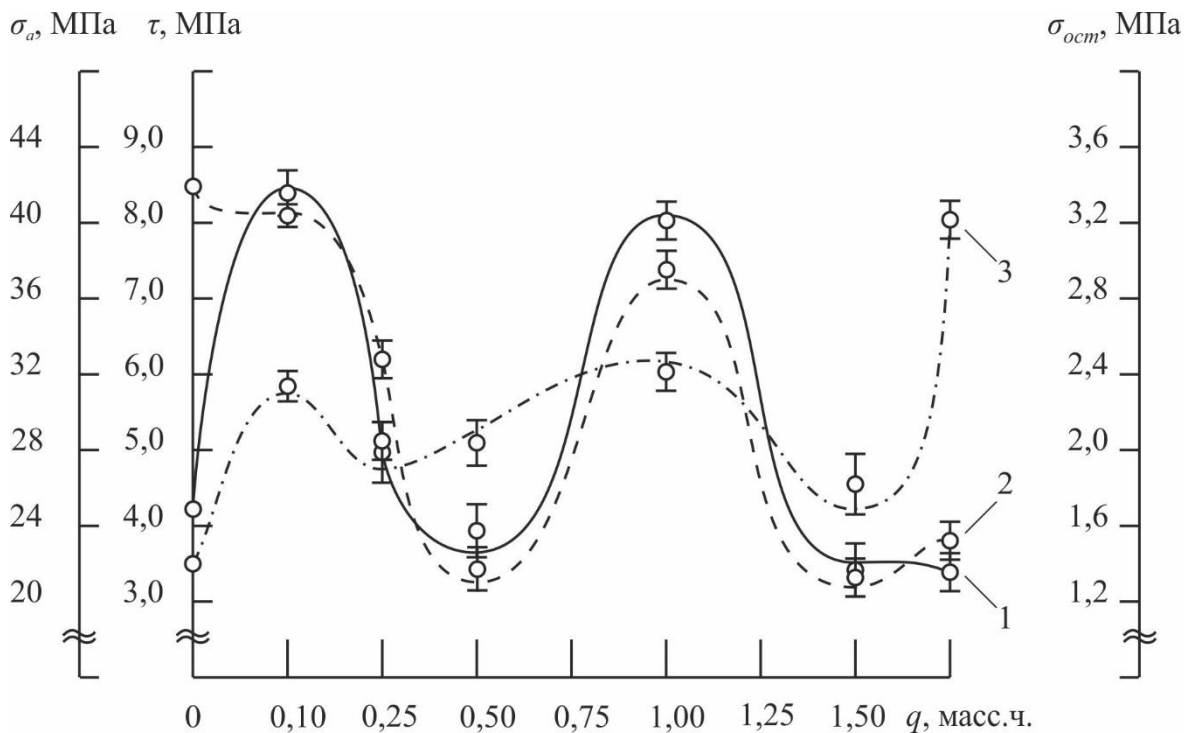


Рис. 4. Залежність адгезійної міцності та залишкових напружень у КМ від вмісту модифікатора 4-амінобензойної кислоти ($C_7H_7NO_2$):
1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a); 2 – адгезійна міцність при зсуві (τ);
3 – залишкові напруження (σ_3). Матеріал основи – сталь марки Ст 3.

Доведено, що введення модифікатора 4-амінобензойної кислоти в епоксидний олігомер ЕД-20 приводить до зміни адгезійних властивостей досліджуваних матеріалів. Зокрема (рис. 4, крива

1), при введенні модифікатора $C_7H_7NO_2$ за вмісту $q = 0,10$ мас.ч. у епоксидний олігомер спостерігали максимальне збільшення показників адгезійної міцності при відриві досліджуваних КМ порівняно з матрицею, попередньо обробленою ультразвуком. У цьому випадку формуються КМ, які мають адгезійну міцність $-\sigma_a = 41,8$ МПа. Вважали, що отриманні результати дають змогу стверджувати про суттєву фізичну взаємодію полімеру та модифікатора, що свідчить про міцний зв'язок молекул полімеру з поверхнею основи. При введенні 4-амінобензойної кислоти у кількості $q = 0,25$ мас.ч. та $q = 0,50$ мас.ч. значення адгезійної міцності знижуються до $\sigma_a = 27,8$ МПа та $\sigma_a = 22,6$ МПа відповідно, але знаходяться у межах показників епоксидної матриці. Наступне збільшення вмісту модифікатора $C_7H_7NO_2$ до $q = 1,00$ мас.ч. спричиняє появу на кривій залежності адгезійної міцності при відриві від вмісту модифікатора другого піка. У цьому випадку формується КМ, що відзначається адгезійною міцністю $-\sigma_a = 40,4$ МПа. Отримані результати дозволяють констатувати, що за даного вмісту модифікатора у КМ відбуваються фізико-хімічні процеси активації міжфазової взаємодії при структуроутворенні полімеру у присутності добавки. При подальшому збільшенні кількості модифікатора 4-амінобензойної кислоти в епоксидному олігомері ($q = 1,50$ мас.ч. та $q = 2,00$ мас.ч.) виявлено значне зниження адгезійної міцності при відриві ($\sigma_a = 20,5$ МПа та $\sigma_a = 21,3$ МПа відповідно). Відповідно до отриманих результатів адгезійної міцності при відриві епоксидної матриці від сталеві основи марки Ст 3 можна стверджувати, що у КМ формуються елементи надмолекулярних утворень з дефектною структурою, а це, у свою чергу, показує на перенасичення вмісту модифікатора 4-амінобензойної кислоти у матеріалах.

Аналіз кривої залежності адгезійної міцності при зсуві епоксидної матриці від сталеві основи марки Ст 3 (рис. 4, крива 2) дає можливість відзначити, що при введенні модифікатора відбувається погіршення адгезійної міцності при зсуві. Однак, слід зазначити, що за вмісту модифікатора $q = 0,10$ мас.ч. зниження показників є несуттєвим, причому міцність становить $\tau = 8,2$ МПа (значення адгезійної міцності при зсуві епоксидної матриці $-\tau = 8,5$ МПа). Також незначне зниження можна відмітити при введенні у олігомер 4-амінобензойної кислоти у кількості $q = 0,25$ мас.ч. та $q = 1,00$ мас.ч. Показники адгезійної міцності при зсуві знижуються до $\tau = 6,2$ МПа та $\tau = 7,2$ МПа відповідно. Вважали, що за вмісту модифікатора у кількості $q = 0,10$ мас.ч., $q = 0,25$ мас.ч. та $q = 1,00$ мас.ч. активуються фізико-хімічні процеси структуроутворення КМ. Суттєве зниження результатів отримано при кількості модифікатора $C_7H_7NO_2$ $q = 0,50$ мас.ч., $q = 1,50$ мас.ч. та $q = 2,00$ мас.ч. Зокрема, за вмісту модифікатора $q = 0,50$ мас.ч. адгезійна міцність при зсуві становить $-\tau = 3,3$ МПа, за вмісту $q = 1,50$ мас.ч. $-\tau = 3,2$ МПа та за вмісту $q = 2,00$ мас.ч. $-\tau = 3,8$ МПа. Наведені результати адгезійної міцності КМ за вмісту модифікатора у кількості $q = 1,50$ мас.ч. та $q = 2,00$ мас.ч. дають змогу припустити про недоцільність введення у епоксидний зв'язувач модифікатора понад вмісту $q = 1,00$ мас.ч. Необхідно відзначити, що найвищі показники адгезійної міцності при зсуві та максимальні результати адгезійної міцності при відриві було отримано для КМ за вмісту модифікатора 4-амінобензойної кислоти у кількості $q = 0,10$ мас.ч. та $q = 1,00$ мас.ч.

На наступному етапі досліджено залишкові напруження у КМ за різного вмісту модифікатора (рис. 4, крива 3). Порівнюючи результати дослідження впливу вмісту модифікатора на адгезійну міцність при відриві та зсуві й залишкові напруження, визначили, що отримані дані корелюють між собою. При збільшенні адгезійної міцності КМ залишкові напруження у матеріалах, в основному, також зростають. Експериментально встановлено, що епоксидна матриця, попередньо оброблена ультразвуком, має залишкові напруження $\sigma_3 = 1,4$ МПа. Введення модифікатора $C_7H_7NO_2$ забезпечує утворення композитів, які мають залишкові напруження, абсолютні значення яких знаходяться у межах $\sigma_3 = 1,7 \dots 3,2$ МПа залежно від вмісту добавки. Зниження залишкових напружень на межі поділу фаз є критерієм збільшення довговічності захисних покриттів. Однак, зростання залишкових напружень є показником підвищення когезійних характеристик епоксикомпозитних покриттів за рахунок покращення структуроутворення на межі поділу фаз. Відомо [11, 12], що кінетика зміни залишкових напружень на межі поділу фаз показує, що природа модифікатора та його кількісний вміст значно впливають на фізико-хімічні процеси при формуванні композитів.

Висновки. На підставі результатів експериментальних досліджень можна зазначити, що аналіз процесів формування композитних матеріалів дає можливість встановити оптимальний вміст модифікатора 4-амінобензойної кислоти ($C_7H_7NO_2$) у епоксидних композитах з підвищеними адгезійними властивостями до сталеві основи марки Ст 3, який складає $q = 0,10$ мас.ч. на 100 мас.ч. олігомера ЕД-20. За такого вмісту модифікатора формується матеріал з такими

показниками властивостей: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 41,8$ МПа; адгезійна міцність при зсуві – $\tau = 8,2$ МПа; залишкові напруження – $\sigma_3 = 2,3$ МПа.

Введення оптимального вмісту модифікатора забезпечує утворення максимальної кількості фізичних і хімічних зв'язків між макромолекулами добавки та олігомером, а також між зв'язувачем і металевою основою.

Література

1. Спорягін Е.О. Теоретичні основи та технологія виробництва полімерних композиційних матеріалів: навч. посіб. / Е.О. Спорягін, К.Є. Варлан. – Д.: Вид-во ДНУ, 2012.
2. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. – 232 с.
3. Мартинюк М.І., Сіренко Г.О., Бойко Л.Я. Епоксидні смоли і композиційні матеріали на їх основі (огляд) // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. – Випуск XVIII. – 2014. – С. 115-132.
4. Букетов А.В. Исследование физико-механических свойств композитных материалов на основе эпоксидиановой смолы, отвержденной полиэтиленполиамином, с добавлением пластификатора-антипирена трихлорэтилфосфата / А.В. Букетов, А.В.Акимов, Д.А. Зинченко // Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки. – 2015. – №5. – С. 126-134.
5. Корякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий [Текст] / М.И.Корякина. – М.:Химия, 1988. – 272 с.
6. Стухляк П.Д. Епоксидно-діанові композити: технологія формування, фізико-механічні і теплофізичні властивості [Текст] / П.Д. Стухляк, А.В. Букетов, О.Г. Редько. – Тернопіль: Крок, 2011. – 165 с.
7. Тхір І.Г. Фізико-хімія полімерів: навч. посібник [Текст] / І.Г. Тхір, Т.В. Гуменецький. – Львів: Вид. нац. універ. "Львівська політехніка", 2005. – 240 с.
8. Методы исследования структуры и свойств полимеров: Учеб. пособие / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.
9. Бондалетова Л.И. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие / Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.
10. Стухляк П.Д., Добротвор І.Г., Сорівка І.Т., Карташов В.В., Вербицький О.І. Дослідження і моделювання залежностей залишкових напружень епоксикомпозитних покриттів від вмісту дисперсних часток // Науковий вісник Херсонської державної морської академії. – 2012. – №2 (7). – С. 217-222.
11. Букетов А.В., Левицький В.В. Оптимізація складу інгредієнтів адгезійного шару для епоксикомпозитних багатшарових покриттів // Вісник Житомирського державного технічного університету. Серія: Технічні науки. – 2008. – №4 (47). – С. 8-14.
12. Букетов А.В., Сапронов О.О., Яцюк В.М. Дослідження властивостей і структури нанокompозитних епоксидних матеріалів // Вісник Житомирського державного технічного університету. Серія: Технічні науки. – 20013. – №3 (66). – С. 8-19.

Стаття надійшла до редакції 14.06.2018