

УДК: 667.64:678.026

В.Г. Кулініч

Херсонська державна морська академія

АДГЕЗИЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНОЇ 4,4-ДИАМІНОДИФЕНІЛМЕТАНОМ ЕПОКСИДНОЇ МАТРИЦІ

Фізичне і хімічне модифікування структури полімерів займає одне з перших місць серед оптимальних засобів для зміни характеристик та складу полімерних композитів. Покращення властивостей матеріалів можливе за допомогою введення наповнювачів, модифікаторів, пластифікаторів та інших різноманітних домішок. Навіть малий відсоток активного модифікатора при введенні його у зв'язувач може значно змінити властивості матеріалів як у кращий, так і в гірший бік.

Досліджено зміну адгезійних властивостей епоксидних композитних матеріалів залежно від вмісту модифікатора діамінодіфенілметану (ДАФМ) $C_{13}H_{14}N_2$. Випробували адгезійні характеристики отриманих матеріалів, а саме - адгезійну міцність на розрив, зсув і залишкові напруження. Було виявлено, що введення у епоксидний олігомер ЕД-20(100 мас.ч.) модифікатора ДАФМ у кількості $q = 2,0$ мас.ч. забезпечує формування матеріалу із наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві від сталюї основи марки Ст 3 - $\sigma_a = 22,2$ МПа, адгезійна міцність при зсуві - $\tau = 7,1$ МПа, залишкові напруження - $\sigma_{res} = 1,2$ МПа.

Аналізуючи отримані результати експерименту та порівнюючи їх з базовими характеристиками вихідної матриці, встановили, що використання даного модифікатора як добавки, що поліпшує адгезійні властивості композитних матеріалів, не є доцільним.

Ключові слова: композитний матеріал, модифікатор, адгезійна міцність, залишкові напруження.

В.Г. Кулініч

Херсонская государственная морская академия

АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОЙ 4,4-ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНОМ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ

Физическое и химическое модифицирование структуры полимеров занимает одно из первых мест среди оптимальных средств для изменения характеристик и состава полимерных композитов. Улучшение свойств возможно посредством введения наполнителей, модификаторов, пластификаторов и других различных примесей. Даже малый процент активного модификатора при введении его в связующее может значительно изменить свойства материалов как в лучшую, так и в худшую сторону.

Исследовано изменение адгезионных свойств эпоксидных композитных материалов в зависимости от содержания модификатора диаминодифенилметана (ДАФМ) $C_{13}H_{14}N_2$. Испытывали адгезионные характеристики полученных материалов, а именно - адгезионную прочность на разрыв, сдвиг и остаточные напряжения. Было обнаружено, что введение в эпоксидный олигомер ЭД-20 (100 масс. ч.) модификатора ДАФМ в количестве $q = 2,0$ масс.ч. обеспечивает формирование материала со следующими свойствами: адгезионная прочность при отрыве от стальной основы марки Ст 3 - $\sigma_a = 22,2$ МПа, адгезионная прочность при сдвиге - $\tau = 7,1$ МПа, остаточные напряжения - $\sigma_{ост} = 1,2$ МПа.

Анализируя полученные результаты эксперимента и сравнивая их с базовыми характеристиками исходной матрицы, установили, что использование данного модификатора в качестве добавки, улучшающей адгезионные свойства композитных материалов, не является целесообразным.

Ключевые слова: композитный материал, модификатор, адгезионная прочность, остаточные напряжения.

V.G. Kulinich

Kherson State Maritime Academy

EPOXY MATRIX'S ADHESIVE PROPERTIES ALTERATION OF AFTER ADDING THE MODIFIER 4,4-DIAMINODIPHENYLMETHANE

Physical and chemical modification of the structure of polymers occupies one of the first places among the optimal means for changing the characteristics and composition of polymer composites. Improvement of properties is possible through the introduction of fillers, modifiers, plasticizers and other various impurities. Even a small percentage of the active modifier with its introduction into the binder can significantly change the properties of materials for the better and for the worse.

The change in adhesion properties of epoxy composite materials depending on the content of the modifier diaminodiphenylmethane (DAFM) $C_{13}H_{14}N_2$ was investigated. The adhesive characteristics of the materials obtained were tested, namely, adhesive tensile strength, shear and residual stresses. It was found that the introduction of the DAFM modifier in the amount of $q = 2.0$ mass parts into the epoxy oligomer ED-20 (100 wt. parts). provides the formation of a material with the following properties: adhesive strength at separation from the steel base of grade St 3 - $\sigma_a = 22.2$ MPa, adhesive strength at shear - $\tau = 7.1$ MPa, residual stresses - $\sigma_{res} = 1.2$ MPa.

During analyses of received research's results and parent matrix's basic characteristics emphasis is made, that usage of given modifier, as an extrudant, improving composite material's adhesion characteristics is inappropriate.

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

Постановка проблеми. Світовий ринок полімерних матеріалів не стоїть місці і продовжує постійно розвиватись згідно з вимогами споживачів. Різноманітні властивості полімерних композитних матеріалів (КМ) можуть змінюватися за допомогою широкого спектру введених у зв'язувач добавок відповідно до вимог щодо їхнього використання. Саме можливість розробки матеріалів для застосування згідно запиту споживачів і є основною характеристикою їхньої унікальності[1]. На сьогодні можливо констатувати, що полімерні матеріали займають вагоме місце у промисловості розвинутих країн світу. Асортимент виробів з полімерних матеріалів поширюється завдяки їхнім перевагам, таким як відносно невелика собівартість, швидке і зручне фасування і транспортування, відносно великий термін їх зберігання тощо [2].

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Матеріали, створені на основі епоксидного зв'язувача, займають окреме місце серед існуючих полімерних КМ, позаяк вони відзначаються покращеними характеристиками у комплексі [3-5]. Порівняно з традиційними полімерними композитами епоксидні матеріали характеризуються підвищеними показниками адгезійної міцності, фізико-механічних, теплофізичних властивостей, корозійної тривкості та зносостійкості[6,7]. Водночас поліпшення властивостей епоксидних композитів досягають введенням у зв'язувач на попередній стадії формування наповнювачів і пластифікаторів за оптимального вмісту [8-14]. При цьому актуальним є модифікування епоксидних композицій активними добавками. Введення модифікаторів за незначного вмісту може забезпечити суттєве підвищення показників властивостей матеріалів. Тому цікавим було проведення дослідження з метою визначення впливу вмісту як добавки хімічно активного модифікатора 4,4-діамінодифенілметану (ДАФМ) на адгезійні властивості епоксидної матриці.

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

Матеріали та методика дослідження. Як основний компонент для зв'язувача при формуванні епоксидних 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. Як модифікатор використано 4,4-діамінодифенілметану (ДАФМ). 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: $C_{13}H_{14}N_2$. Структурну формулу модифікатора наведено на рис. 1. Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. Відомо[5], що ПЕПА є низькомолекулярною речовиною, яка складається з таких взаємозв'язаних компонентів: $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$.

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.

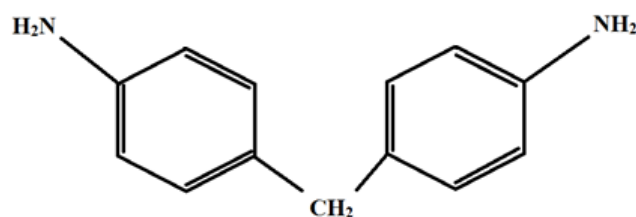


Рис. 1. Структурна формула модифікатора 4,4-діамінодифенілметану

Адгезійну міцність матриці до металевої основи досліджували, вимірюючи руйнівні напруження («метод грибків») при рівномірному відриві пари склеєних зразків згідно ГОСТ 14760 – 69 (рис. 2). 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 (рис. 3). Діаметр робочої частини зразків при відриві становив – $d = 25$ мм. Слід зазначити, що площа склеювання зразків, які досліджували при відриві та зсуві, була однаковою.

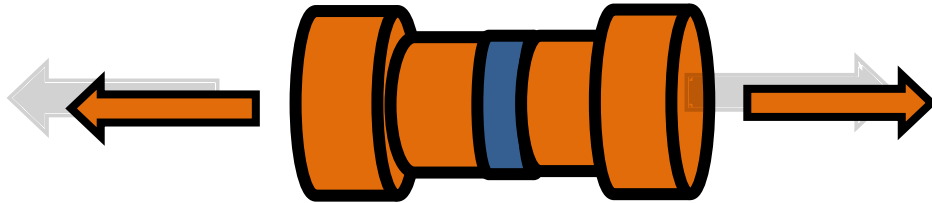


Рис. 2.Схема дослідження адгезійної міцності на відрив



Рис.3.Схема дослідження адгезійної міцності на зсув

Залишкові напруження у матриці визначали консольним методом [6]. Покриття товщиною $\delta = 0,3 \dots 0,8$ мм формували на металевій основі (рис. 4). 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 експериментів та їх обговорення. Під час проведення попередніх експериментів було встановлено значення адгезійної міцності епоксидної матриці при її відриві від сталеної основи марки Ст 3. Адгезійна міцність при відриві (нормальні напруження) вихідної матриці складає $\sigma_a = 24,8$ МПа, адгезійна міцність при зсуві (тангенціальні напруження) становить $\tau = 8,5$ МПа, а залишкові напруження – $\sigma_a = 1,4$ МПа.

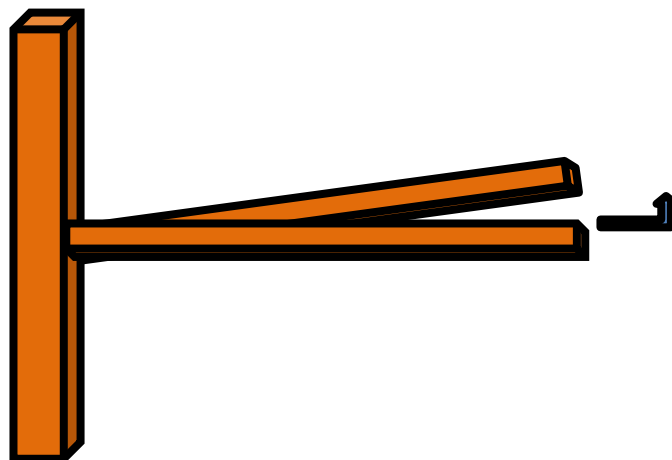


Рис. 4.Схема вимірювання залишкових напружень на консолі

Введення у епоксидний зв'язувач модифікатора ДАФМ у кількості $q = 0,10$ мас.ч. призводить до суттєвого зменшення показників адгезійної міцності матриці при відриві (майже у 2 рази). При цьому показники адгезії становлять $\sigma_a = 12,2$ МПа (рис. 5, крива 1). Мінімум показників адгезійних характеристик на кривій залежності « $\sigma_a - q$ » спостерігали для КМ із вмістом модифікатора у кількості $q = 0,25 \dots 1,25$ мас.ч. У цьому випадку формуються матеріали із значеннями адгезійної міцності – $\sigma_a = 7,1 \dots 9,0$ МПа. Надалі за збільшення концентрації добавки спостерігали покращення адгезійних властивостей модифікованої матриці. Зокрема, у діапазоні вмісту ДАФМ від $q = 1,50$ мас.ч. до $q = 2,00$ мас.ч. показники адгезійної міцності збільшуються від $\sigma_a = 12,6$ МПа до $\sigma_a = 22,2$ МПа. Можна констатувати, що максимальними значеннями адгезійних властивостей у вибраному діапазоні концентрацій модифікатора відзначається КМ із вмістом добавки у кількості $q = 2,00$ мас.ч. Однак, показники σ_a для такої модифікованої матриці все рівно є меншими, порівняно зі значенням для вихідної матриці. Даний результат дозволяє стверджувати про більшу активність до взаємодії бокових груп та сегментів епоксидного олігомери з металевою основою порівняно з модифікатором. При цьому наявність введеного у зв'язувач модифікатора послаблює сили як міжмолекулярної взаємодії макромолекул смоли, так і міжфазової взаємодії системи «епоксидний олігомер – металева основа».

Дещо іншу динаміку властивостей спостерігали на кривій залежності дотичних напружень від вмісту модифікатора у КМ. Встановлено (рис. 5, крива 2), що у діапазоні концентрацій ДАФМ $q = 0,10 \dots 1,00$ мас.ч. відбувається підвищення показників адгезійної міцності при зсуві КМ від $\tau = 8,5$ МПа (для вихідної матриці) до $\tau = 9,1 \dots 10,2$ МПа. Надалі збільшення вмісту добавки ($q = 1,25 \dots 2,00$ мас.ч.) призводить до монотонного зменшення показників дотичних напружень модифікованих матриць до $\tau = 3,9 \dots 7,0$ МПа. Таким чином спостерігали антибатну кореляцію показників адгезійної міцності при відриві і зсуві залежно від концентрації модифікатора. Тобто, за максимальних показників тангенціальних напружень (за вмісту добавки у кількості $q = 0,10 \dots 1,00$ мас.ч.) спостерігали мінімальні показники адгезійної міцності при відриві розроблених КМ. Отримані результати дозволяють констатувати про наступне. Визначальним фактором для розроблених матеріалів є природа і напрямок дії сил руйнування. Матеріали доцільно використовувати для захисту устаткування, яке експлуатують під впливом дотичних навантажень, тоді як для деталей, що піддають впливу в основному нормальних сил, використовувати розроблені модифіковані епоксидні матриці у вигляді основи для захисних покриттів не має змісту.

Відомо [2], що залишкові напруження є одним із визначальних факторів динаміки адгезійних властивостей захисних покриттів з часом. Крім того, від величини та характеру розподілення залишкових напружень істотно змінюється адгезія на міцність композитів. Процес виникнення даних напружень відбувається під час формування адгезійного з'єднання. Також залишкові напруження здатні знижувати енергію активації руйнування адгезійного з'єднання, що є додатковою причиною їх подальшого вивчення [9].

Схожу тенденцію (як і на кривій « $\tau - q$ ») спостерігали при аналізі залежності залишкових напружень у покриттях від вмісту модифікатора. Доведено (рис. 5, крива 3), що введення у епоксидний зв'язувач ДАФМ у кількості $q = 0,25 \dots 1,25$ мас.ч. забезпечує підвищення залишкових напружень від $\sigma_s = 1,40$ МПа (для вихідної епоксидної матриці) до $\sigma_s = 1,36 \dots 1,56$ МПа. Надалі збільшення вмісту модифікатора до $q = 1,50 \dots 2,00$ мас.ч. зумовлює формування КМ з невисокими показниками залишкових напружень ($\sigma_s = 1,16 \dots 1,23$ МПа).

Спираючись на проведений аналіз результатів експерименту констатуємо, що модифікатор має неоднорідний характер впливу на властивості епоксидної матриці. Водночас в загальному можна виокремити певні узгодження у динаміці досліджуваних властивостей. Зокрема, матеріал із вмістом добавки у кількості $q = 0,50$ мас.ч. відзначається максимальними показниками адгезійної міцності при зсуві – $\tau = 10,0$ МПа. Також при даній концентрації ДАФМ залишкові напруження у КМ складають $\sigma_s = 1,5$ МПа, що майже не відрізняється від аналогічного показника для вихідної матриці ($\sigma_s = 1,4$ МПа). Водночас зазначимо, що такий КМ характеризується надто низькими показниками адгезійної міцності при відриві ($\sigma_a = 8,8$ МПа).

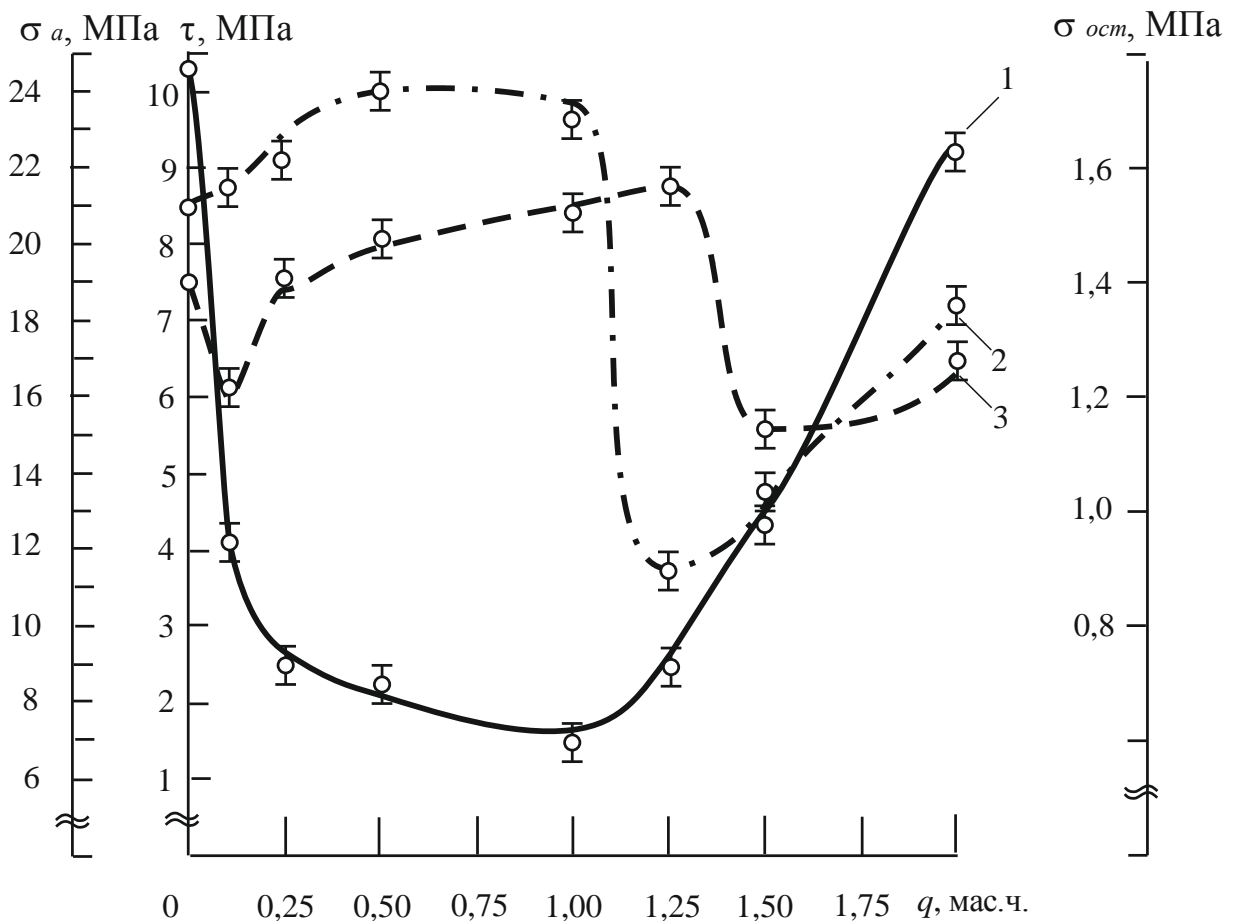


Рис. 5. Залежність адгезійної міцності і залишкових напружень у КМ від вмісту модифікатора ДАФМ: 1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a); 2 – адгезійна міцність при зсуві (τ); 3 – залишкові напруження (σ_3). Матеріал основи – сталь марки Ст 3.

Навпаки, максимальними показниками адгезійної міцності при відриві ($\sigma_a = 22,2$ МПа) серед усього діапазону досліджуваних матеріалів характеризується КМ із вмістом модифікатора у кількості $q = 2,00$ мас.ч. При цьому така матриця характеризується меншими порівняно з вихідною матрицею залишковими напруженнями ($\sigma_3 = 1,2$ МПа) і адгезійною міцністю при зсуві $\tau = 7,1$ МПа. Виходячи з цього, можна стверджувати про симбатну кореляцію динаміки властивостей від вмісту модифікатора розроблених КМ (« $\tau - q$ » і « $\sigma_3 - q$ ») і водночас антибатну (« $\sigma_a - q$ » і « $\tau - q$ », а також « $\sigma_a - q$ » і « $\sigma_3 - q$ »), що є додатковим підтвердженням достовірності проведеного експерименту.

Висновки. У роботі досліджено вплив вмісту модифікатора 4,4-діамінодифенілметану на адгезійні властивості і залишкові напруження епоксидної матриці. Доведено, що модифікатор має неоднорідний характер впливу на властивості епоксидної матриці. Встановлено, що матеріал із вмістом добавки у кількості $q = 0,50$ мас.ч. відзначається максимальними показниками адгезійної міцності при зсуві – $\tau = 10,0$ МПа, залишкові напруження складають $\sigma_3 = 1,5$ МПа, що майже не відрізняється від аналогічного показника для вихідної матриці ($\sigma_3 = 1,4$ МПа). Однак, такий матеріал характеризується надто низькими показниками адгезійної міцності при відриві ($\sigma_a = 8,8$ МПа).

Додатково показано, що максимальними показниками адгезійної міцності при відриві ($\sigma_a = 22,2$ МПа) серед усього діапазону досліджуваних матеріалів характеризується композити із вмістом модифікатора у кількості $q = 2,00$ мас.ч. При цьому така матриця характеризується меншими порівняно з вихідною матрицею залишковими напруженнями ($\sigma_3 = 1,2$ МПа) і адгезійною міцністю при зсуві $\tau = 7,1$ МПа.

Виходячи з цього, можна стверджувати про симбатну кореляцію динаміки властивостей від вмісту модифікатора розроблених КМ (« $\tau - q$ » і « $\sigma_3 - q$ ») і водночас антибатну (« $\sigma_a - q$ » і « $\tau - q$ », а також « $\sigma_a - q$ » і « $\sigma_3 - q$ »), що є додатковим підтвердженням достовірності проведеного

експерименту. Отримані результати дозволяють констатувати про те, що визначальним фактором при експлуатації розроблених матеріалів є природа і напрямок дії сил руйнування. Матеріали доцільно використовувати для захисту устаткування, яке експлуатують під впливом дотичних навантажень, тоді як для деталей, що піддають впливу в основному нормальних сил, використовувати розроблені модифіковані епоксидні матриці у вигляді основи для захисних покриттів не має змісту.

Література

1. Kolisnyk R. Conductive polymer nanocomposites for novel heating elements / R. Kolisnyk, M. Korab, M. Iurzhenko, O. Masiuchok, A. Shadrin, Ye. Mamunya, S. Pruvost, V. Demchenko // *Advances in Thin Films, Nanostructured Materials and Coatings* (Eds. Pogrebnjak A., Novosad V.), Singapore: Springer, 2019. – P. 215-224.
2. Demchenko V. Relaxation behavior of polyethylene welded joints / V. Demchenko, M. Iurzhenko, A. Shadrin, A. Galchun // *Nanoscale Research Letters*. – 2017. – N12. – P. 280-285.
5. Браїло М.В. Оптимізація вмісту добавок у епокси-поліефірному зв'язувачі для підвищення когезійної міцності композитів / М.В. Браїло, А.В. Букетов, О.С. Кобельник, С.В. Якущенко, А.В. Сапронова, О.О. Сапронов, А.О. Василенко // *Науковий вісник НЛТУ України: Збірн. наук.-техн. праць*. – Львів: НЛТУ. – 2018. – Том 28, №11. – С. 71-77.
6. Корякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М.И. Корякина. – М.: Химия, 1988. – 272 с.
7. Браїло М.В. Дослідження теплофізичних властивостей епокси-поліефірних композитів, модифікованих метилендіфенілдіізоціанатом / М.В. Браїло, А.В. Букетов, С.В. Якущенко, В.М. Яцюк // *Наукові нотатки*. - Луцьк: ЛНТУ. - Вип. 63. – 2018. – С. 27-33.
8. Бартнев Г.М. Прочность и разрушение высокоэластичных материалов / Г.М. Бартнев, Ю.С. Зуев. – М.: Химия, 1964. – С.27-77.
9. Букетов А.В. Дослідження адгезійних властивостей модифікованих 4-амінобензойною кислотою полімерних композитних матеріалів / А.В. Букетов, А.Г. Кулініч, В.М. Гусев, С.О. Сметанкін, В.М. Яцюк // *Наукові нотатки*. - Луцьк: ЛНТУ. - Вип. 63. – 2018. – С. 34-39.
10. Букетов А.В. Захисні поксикомпозитні покриття з поліпшеними антикорозійними властивостями і зносостійкістю / А.В. Букетов, М.Ю. Амелін, О.М. Безбах, Р.Ю. Негруца // *Вісник ХНТУ*. – 2018. - № 2 (65). – С. 11-18.
11. Букетов А.В. Вплив модифікатора 4-амінобензойної кислоти на фізико-механічні властивості епоксидних композитних матеріалів / А.В. Букетов, А.Г. Кулініч, В.М. Гусев, С.О. Сметанкін, В. М. Яцюк // *Вісник ХНТУ*. – 2018. - № 2 (65). – С. 19-26.
12. Букетов А.В. Исследование влияния модификатора 4,4'-метиленбис (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.
13. Букетов А.В. Исследование влияния 1,4-бис (n,n-диметилдитиокарбамата) бензена на механические свойства эпоксидной матрицы / А. В. Букетов [и др.] // *Пластические массы*. – 2014. – № 3-4. – С. 26-34.
14. Яновский Ю.Г., Оценка эффекта усиления при наполнении эпоксидных связующих наноразмерными частицами различной природы (компьютерные прогнозы) / Ю.Г. Яновский, Е.А. Никитина, С.М. Никитин, Ю.Н. Карнет // *Механика композиционных материалов и конструкций*. - 2014. -Т.20, №1. – С.34-57.

Стаття надійшла до редакції 20.03.2019