

УДК 667.64:678.026

**А.В. Букетов, Р.Ю. Негруца, В.М. Яцюк***Херсонська державна морська академія***ВПЛИВ МОДИФІКАТОРА 2,4-ДИАМІНОАЗОБЕНЗОЛ-4'-КАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ 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-діаміноазобензол-4'-карбонкової кислоти, що містить аміні групи. Останнє передбачає взаємодію з твердником ПЕПА і у подальшому створення комплексних сполук з епоксидним олігомером.*

*У роботі досліджено вплив модифікатора 2,4-діаміноазобензол-4'-карбонкової кислоти 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.

**А.В. Букетов, Р.Ю. Негруца, В.Н. Яцюк***Херсонская государственная морская академия***ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРА 2,4-ДИАМИНОАЗОБЕНЗОЛ-4'-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ 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-диаминазобензол-4'-карбонковой кислоты, 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-диаминазобензол-4'-карбонковой кислоты 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.

**A.V. Buketov, R.Yu. Negrutza, V.M. Yatsyuk***Kherson State Maritime Academy***2,4-DIAMINOAZOBENZENE-4'-CARBOXYLIC ACID 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-diaminoazobenzene-4'-carboxylic acid 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-diaminoazobenzene-4'-carboxylic acid 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 boundary 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 відомий широкий спектр полімерних композитних матеріалів (КМ), які використовують у вигляді покриттів для захисту деталей технологічного устаткування від корозії і зношування. Серед них чільне місце займають покриття на епоксидній основі. Вони відрізняються покращеними фізико-механічними і теплофізичними властивостями. Однак, однією з важливих властивостей захисних покриттів є їх адгезійна міцність до металевої основи, позаяк відшарування чи розтріскування адгезивів при експлуатації деталей у першу чергу залежить від їх міцності прилипання до основи. Тому на сьогодні актуальним питанням промисловості є впровадження полімерних покриттів з підвищеними показниками адгезійної міцності.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Авторами [1-6] показано, що для покращення адгезійних властивостей полімерних покриттів у епоксидний зв'язувач доцільно вводити модифікатори, пластифікатори і наповнювачі. Актуальним на сьогодні є модифікація епоксидних олігомерів, оскільки введення добавок за незначного вмісту не лише приводить до поліпшення властивостей матеріалів, але й зумовлює суттєве зменшення їх вартості за одночасного збільшення ресурсу експлуатації. При цьому важливим є вибір природи модифікатора, який має бути активним до фізико-хімічної взаємодії із епоксидним олігомером. У цьому контексті цікавим з наукової і практичної точки зору є застосування як модифікатора 2,4-діаміноазобензол-4'-карбонової кислоти. Таку добавку доцільно вводити у епоксидний зв'язувач, позаяк модифікатор містить активні до взаємодії з макромолекулами смоли гідроксильні, карбоксильні, карбонільні і амініні групи. Тому проведення дослідження з метою визначення впливу кількості модифікатора 2,4-діаміноазобензол-4'-карбонової кислоти на адгезійні властивості епоксидної матриці є актуальною задачею сучасної промисловості.

**Мета роботи** – дослідити вплив модифікатора 2,4-діаміноазобензол-4'-карбонової кислоти 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 фрагменту епоксидного діанового олігомеру ЕД-20 наведена на рис. 1 [5]. Як модифікатор використано 2,4-діаміноазобензол-4'-карбонової кислоти (ДААБКК). 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:  $C_{13}H_{12}N_4O_2$ . Молекулярна маса ДААБКК – 256,25998. Модифікатор розчинний у полярних органічних розчинниках – метанол, етанол, ацетон, етилацетат, малорозчинний у воді. 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 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.

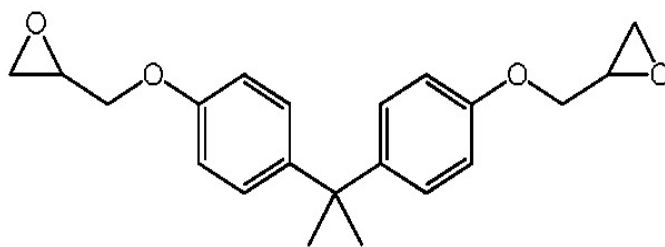


Рис. 1. Структурна формула фрагменту епоксидного діанового олігомеру ЕД-20 [6]

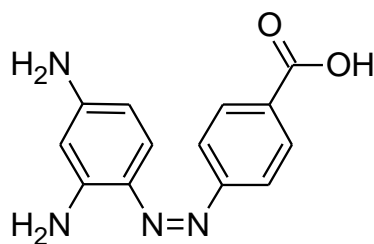


Рис. 2. Загальний вигляд хімічних зв'язків модифікатора 2,4-діаміноазобензол-4'-карбонової кислоти (ДААБКК)

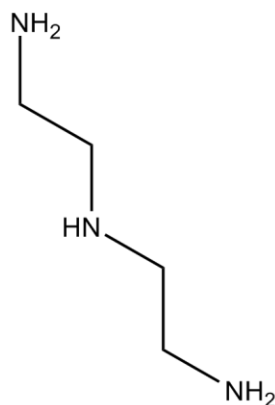


Рис. 3. Структурна формула фрагменту твердника ПЕПА [6]

Таблиця 1

Характеристики компонентів епоксидного зв'язувача

Характеристики	Епоксидний олігомер ЕД-20	Модифікатор ДААБКК	Твердник ПЕПА
Молекулярна маса	390...430	256	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, %	–	21,86	19,5...22,0
Вміст вуглецю, %	–	60,93	–
Вміст кисню, %	–	12,49	–
Вміст водню, %	–	4,72	–
В'язкість, $\eta$ , Па·с	13...20	–	0,9
Густина, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	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 [6]. 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.

Для дослідження хімічних зв'язків у модифікаторі використовували ІЧ-спектральний аналіз. ІЧ-спектри реєстрували на спектрофотометрі марки «IRAffinity-1» (Японія) у ділянці хвильових чисел  $\nu = 400 \dots 2400$   $\text{см}^{-1}$  однопроменевим методом у відбитому світлі. Розгортку спектру за хвильовими числами  $\lambda^{-1} = \nu$  здійснювали на діаграмі в межах 225 мм у діапазоні вибраних частот. Хвильові числа, інтенсивність пропускання, напівширину і площу смуги поглинання визначали за допомогою комп'ютерної програми IRsolution. Похибка при визначенні хвильового числа –  $\nu = \pm 0,01$   $\text{см}^{-1}$ , а при визначенні точності розташування піку –  $\nu = \pm 0,125$   $\text{см}^{-1}$ . Фотометрична точність становила  $\pm 0,2$  % при програмному управлінні щільною і тривалістю інтегрування –  $t = 10$  с. Крок інтегрування –  $\Delta\lambda = 4$   $\text{см}^{-1}$ .

**Результати досліджень та їх обговорення.** На початковому етапі аналізували структуру і наявність хімічних зв'язків у модифікаторі для виявлення його активності до взаємодії з епоксидною смолою у процесі полімеризації матриці. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено наступне.

Виявлено смуги поглинання незначної інтенсивності при хвильових числах  $\nu = 501,49$ ;  $532,35$ ;  $648,08$   $\text{см}^{-1}$  (рис. 4). Дані смуги поглинання характеризують -СН- маятникові коливання. Також виявлено смуги поглинання середньої інтенсивності при хвильових числах  $\nu = 688,59 \dots 752,24$   $\text{см}^{-1}$ , які характеризують маятникові коливання -СН- груп та первинних амінів -NH<sub>2</sub>.

Смуги поглинання при хвильових числах  $\nu = 812,03$ ;  $852,54$ ;  $893,04$   $\text{см}^{-1}$  свідчать про валентні коливання -С-С- груп і маятникові коливання -СН- груп, мають оптичну густину малої інтенсивності та незначну площу піка. Смуга поглинання для модифікатора при хвильовому числі  $\nu = 943,19$   $\text{см}^{-1}$  має також незначну оптичну густину і площу піка. Дана смуга на спектрі відноситься до валентних коливань -С-С-, -С-N- груп і парабензолу.

Також виявлено валентні коливання -С-С-, -С-N- і вторинних амінів -NH<sub>2</sub> при  $\nu = 1109,07$  та  $1170,79$   $\text{см}^{-1}$ . При цьому смуга з хвильовим числом  $\nu = 1109,07$   $\text{см}^{-1}$  має оптичну густину середньої інтенсивності, а смуга при  $\nu = 1170,79$   $\text{см}^{-1}$  має густину сильної інтенсивності, але незначну площу піка. Смуги середньої інтенсивності виявлено при хвильових числах  $\nu = 1203,58$ ;  $1257,59$   $\text{см}^{-1}$ , які оптично накладаються і мають достатньо велику оптичну густину та площу піка. Вони характеризують наявність деформаційних коливань -ОН- груп, валентних коливань -С-N- груп і третинних амінів -N-R<sub>2</sub>. Крім того, додатково виявлено деформаційні коливання -ОН- груп, маятникові коливання СН- груп та третинних амінів -N-R<sub>2</sub>, свідченням чого є наявність смуг поглинання при хвильових числах  $\nu = 1313,52$ ;  $1384,89$   $\text{см}^{-1}$ .

Також виявлені маятникові коливання -СН- груп на спектрі модифікатора при  $\nu = 1417,68$ ;  $1456,26$   $\text{см}^{-1}$ . При цьому дані смуги поглинання накладаються і мають оптичну густину сильної інтенсивності та значну площу. Смуги поглинання для вихідного модифікатора при хвильових числах  $\nu = 1519,91$ ;  $1556,55$   $\text{см}^{-1}$  мають оптичну густину сильної інтенсивності, але незначну площу. Вони свідчать про наявність у структурі модифікатора первинних амінів -NH<sub>2</sub> і парабензолу. Смуги, що накладаються, сильної інтенсивності і значної площі виявлено при хвильових числах  $\nu = 1604,77$ ;  $1633,71$ ;  $1693,50$   $\text{см}^{-1}$ . Це дозволяє констатувати про валентні коливання -С=C-, -С=N- груп, а також – валентні коливання карбонільної С=О, карбоксильної СООН- груп та первинних амінів -NH<sub>2</sub>.

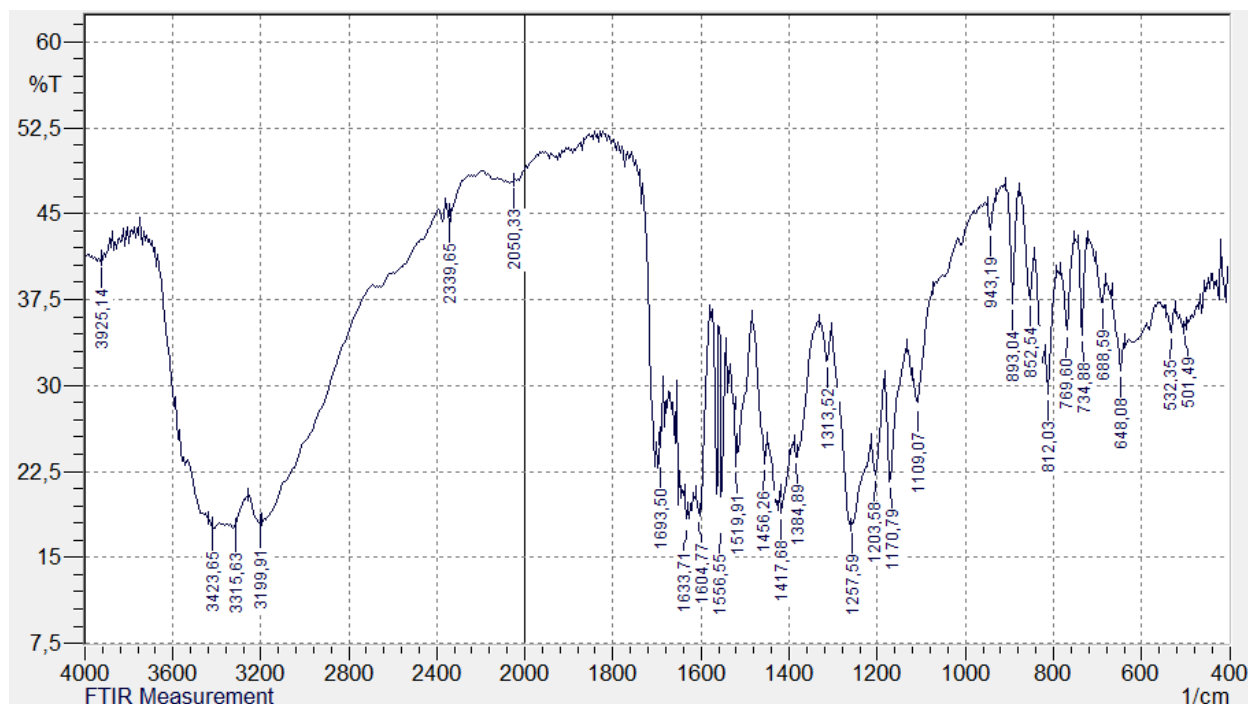


Рис. 4. Спектр модифікатора 2,4-діаміноазобензол-4'-карбонової кислоти у ділянці хвильових чисел  $\nu = 400 \dots 4000 \text{ cm}^{-1}$

Важливими є смуги поглинання у діапазоні хвильових чисел  $\nu = 2050,33; 2339,65 \text{ cm}^{-1}$ , які свідчать про маятникові коливання C-H- груп ( $\nu = 2050,33 \text{ cm}^{-1}$ ) і валентні коливання C-N- груп ( $\nu = 2339,65 \text{ cm}^{-1}$ ). Смуги сильної інтенсивності виявлено при хвильових числах  $\nu = 3199,91; 3315,63; 3423,65 \text{ cm}^{-1}$ . Як видно з рис. 4, вони накладаються, тому характеризуються сильною оптичною густиною і значною площею. Наявність даних смуг свідчить про наявність маятникових коливань -CH- груп, валентних коливань -OH-груп та парабензолу ( $\nu = 3199,91 \text{ cm}^{-1}$ ), а також – про валентні коливання OH- груп і маятникові коливання -CH- груп. Це свідчить про значну кількість даних груп у модифікаторі, що дозволяє констатувати наступне. Дана добавка у епоксидній матриці може бути активною до взаємодії з гідроксильними групами епоксидолігомеру та твердника за рахунок згаданих вище груп, позаяк їхня кількість у модифікаторі є значною. Додатково слід зазначити про наявність смуги поглинання при хвильовому числі  $\nu = 3925,14 \text{ cm}^{-1}$ , характерної для валентних коливань -OH- груп. Дана смуга відзначається малою інтенсивністю і площею.

На основі аналізу ІЧ-спектру модифікатора ДААБКК можна констатувати про його активність до фізико-хімічної взаємодії із компонентами зв'язувача (ЕД-20 – ПЕПА) за рахунок значної кількості груп та сегментів.

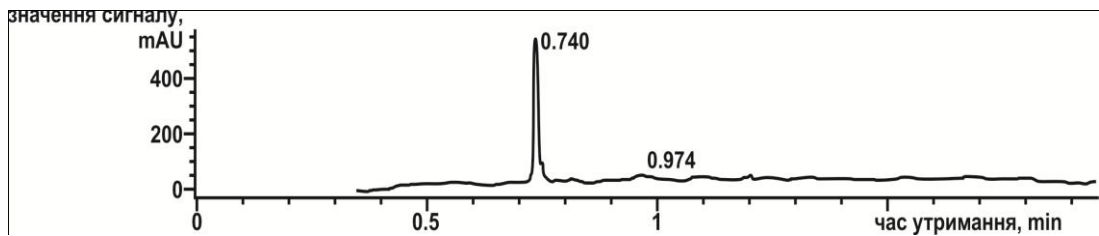
Додатково методом газової хроматографії мас-селективним детектуванням проводили дослідження з метою визначення молекулярної маси синтезованого модифікатора.

При цьому речовину масою 0,0124 г розчиняли в метанолі та проводили хроматографування за наступних умов:

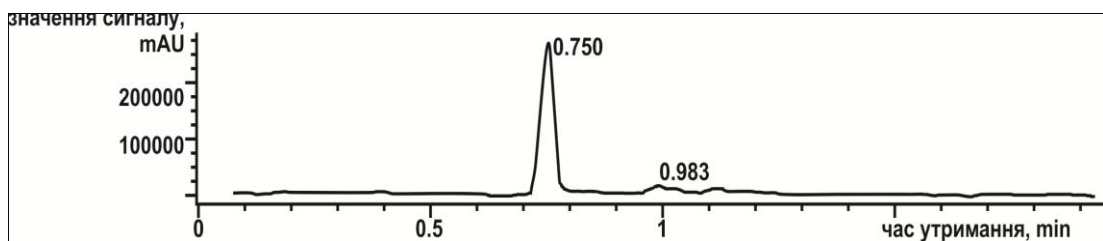
- прилад – GC/MS Agilent Technologies 6890 N;
- капілярна колонка – HP 19091S-433 (HP-5MS);
- довжина – 30 мм, діаметр – 0,25 мм, фаза – 0,25мкм;
- газ-носії – гелій;
- постійний потік газу-носія – 1,5 мл/хв;
- інжектор – автоінжектор 7683, Split 20:1;
- температура випаровувача –  $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ; технологічні режими нагрівання:  $T_{\text{поч}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ , утримання – 2 хв, швидкість нагрівання –  $15 \text{ }^\circ\text{C/хв}$ ,  $T_{\text{кін}} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- детектор – мас-селективний, температура інтерфейсу  $T = 280 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- іонізація – електронним ударом, енергія іонізації – 70 eV;
- температура іонного джерела –  $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- температура квадруполя –  $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

- проба – 1,0 мкл.

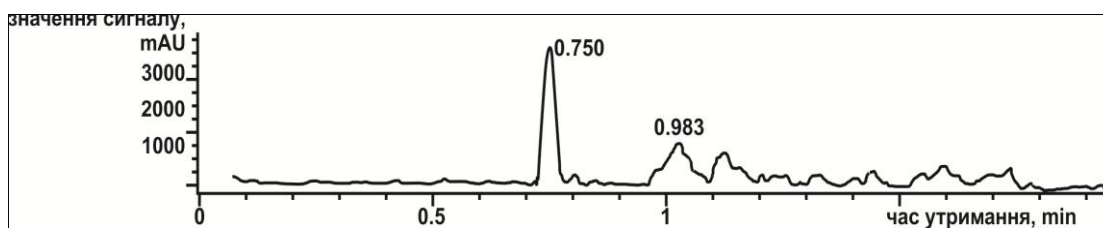
Результати дослідження наведено на рис. 5. На попередньому етапі проводили хроматографування трьох проб модифікатора і знаходили значення сигналів від часу їх утримання. На наступному етапі аналізували параметри сигналів. Як показано у табл. 2 (приклад для проби № 1) сигнал отримано при часі утримання  $t = 0,740$  хв з площею піка  $S = 97,42$  %. Тобто, кількість речовини модифікатора у пробі становить 97,42 %. Крім того, додатково отримано сигнал при часі утримання  $t = 0,974$  хв з площею піка  $S = 2,58$  %, що свідчить про відсоток домішок у пробі.



а)



б)



в)

**Рис. 5. Значення сигналу від часу утримання проби модифікатора  
а) проба № 1; б) проба № 2; в) проба № 3**

Надалі для визначеного часу утримання сигналу  $RT = 0,740$  mAU, який характеризує лише досліджувану речовину – синтезований модифікатор, знаходили залежність значення характеристикних сигналів від  $m/z$  ( $m$  – маса проби;  $z$  – заряд) (рис. 6). У результаті знаходили значення характеристикних сигналів, які співставляли з табличними даними, внаслідок чого отримали величину молекулярної маси синтезованого модифікатора. Слід зазначити, що молекулярна маса модифікатора майже співпадає з аналогічною масою твердника і несуттєво відрізняється від молекулярної маси епоксидного олігомера. Передбачали, що це, як і значна кількість активних груп у модифікаторі, що доведено методом ІЧ-спектроскопії, може суттєво вплинути на перебіг міжфазових процесів взаємодії при полімеризації матриці. Останнє, у свою чергу, забезпечить підвищення показників адгезійних властивостей модифікованої епоксидної матриці.

Параметри сигналів		
№	Час утримання, хв	Площа піка, %
1	0,740	97,42
2	0,974	2,58

Значення характ. сигн.,

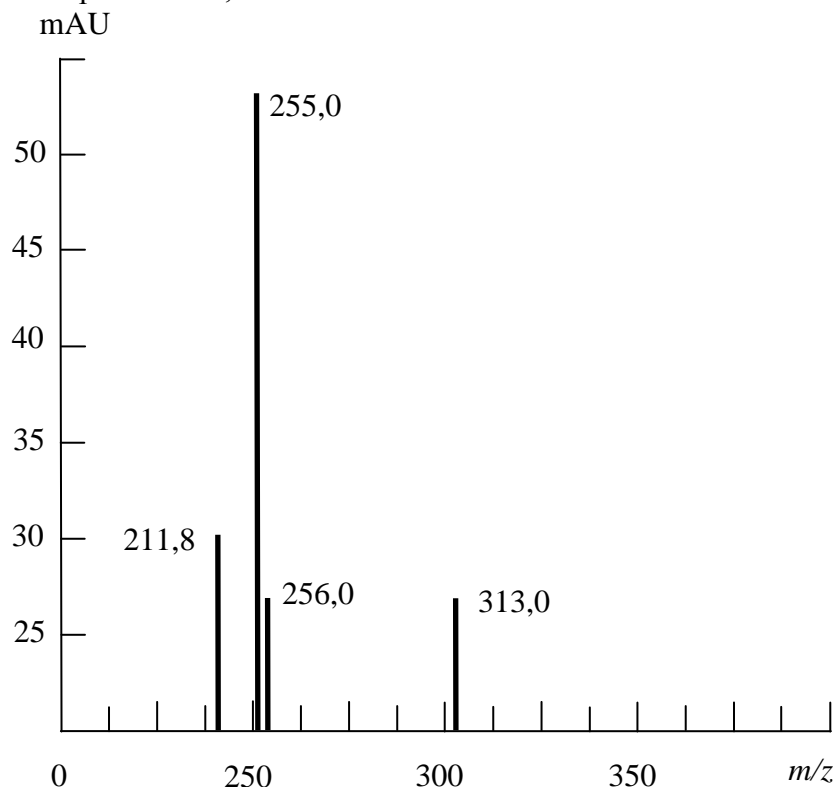


Рис. 6. Залежність значення характеристичних сигналів від  $m/z$  при часі утримання сигналу  $RT = 0,740$  mAU;  $m$  – маса проби;  $z$  – заряд

На наступному етапі досліджували властивості вихідної епоксидної матриці. Встановлено (рис. 7), 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. Доведено (рис. 7, крива 1), що при введенні модифікатора 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  $\sigma_a = 32,3 \dots 35,3$  МПа. Максимум ( $\sigma_a = 36,1$  МПа) на кривій залежності адгезійної міцності при відриві від вмісту модифікатора спостерігали при введенні модифікатора у композит у кількості  $q = 1,0$  мас.ч. При подальшому збільшенні вмісту добавки у епоксидному зв'язувачі спостерігали зменшення показників адгезійної міцності матриці. Зокрема, за вмісту ДААБКК у кількості 2,0 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру адгезійна міцність матриці становить  $\sigma_a = 33,7$  МПа. Поліпшення адгезійних властивостей епоксидної матриці в результаті введення модифікатора, на наш погляд, можна пояснити фізико-хімічними процесами у зв'язувачі при його полімеризації. Як було доведено вище (рис. 2, рис. 4), модифікатор містить карбонільні  $C=O$ , карбоксильні  $COOH$ - та гідроксильні  $-OH$ -групи, а також бокові групи первинних амінів  $-NH_2$ . Очевидно, що при зшиванні зв'язувача відбувається руйнування груп  $-NH_2$  і, можливо,  $N-C$  зв'язків, в результаті чого утворюються додаткові вільні радикали з функціональними групами. Такі радикали є активнішими до міжфазової взаємодії з епоксидним олігомером, що передбачає збільшення гель-фракції у матриці внаслідок зростання кількості зв'язків у просторовій сітці полімера. У свою чергу це забезпечує поліпшення адгезійних властивостей модифікованої матриці. Крім того, у структурі модифікатора карбонільні, карбоксильні і, особливо, гідроксильні групи активуються у присутності твердника, що забезпечує їх інтенсивну взаємодію з боковими групами і сегментами епоксидного олігомера. Це додатково забезпечує збільшення густини просторової сітки матриці, що підвищує показники не лише когезійної, але й адгезійної міцності матриці.

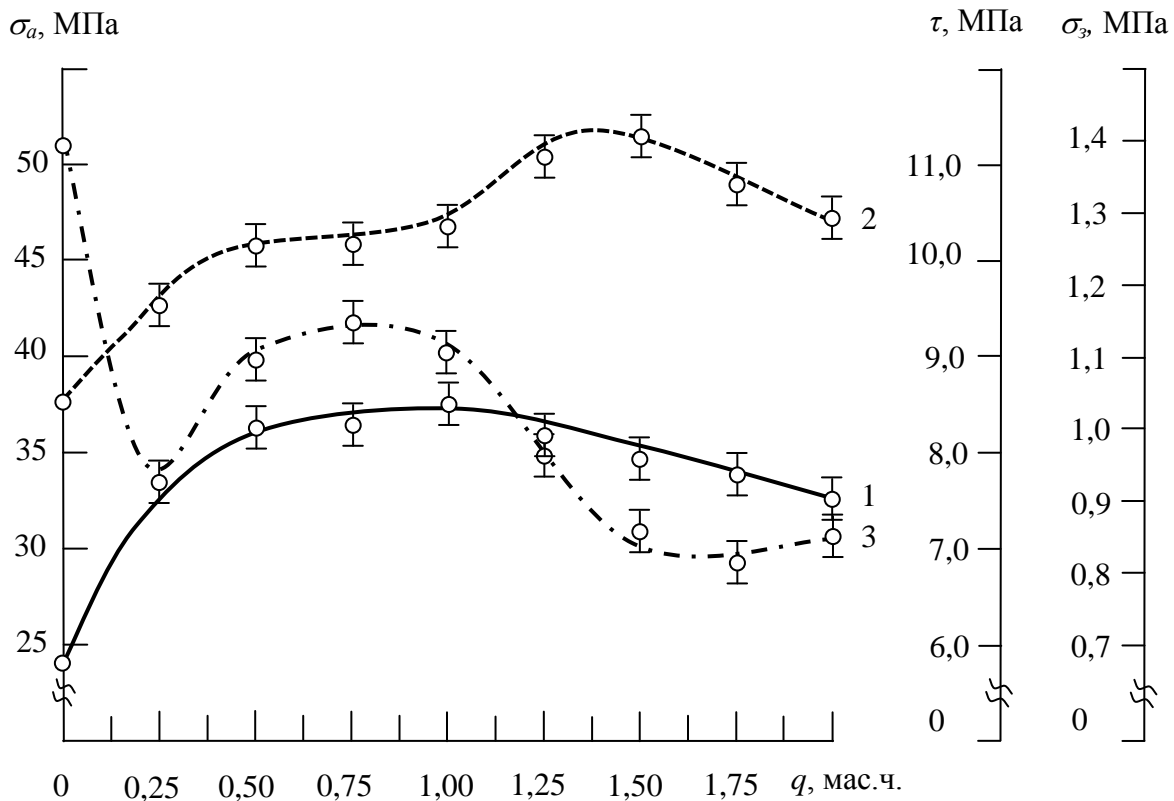


Рис. 7. Залежність адгезійної міцності і залишкових напружень у КМ від вмісту модифікатора ДААБКК: 1 – адгезійна міцність при відриві ( $\sigma_a$ ); 2 – адгезійна міцність при зсуві ( $\tau$ ); 3 – залишкові напруження ( $\sigma_3$ ). Матеріал основи – сталь марки Ст 3.

Відомо [3, 4], що під час експлуатації технологічного устаткування, особливо транспортної галузі, на деталі та механізми діють навантаження не лише у вигляді нормальних сил, а й дотичних. Тому актуальним є дослідження величини тангенціальних напружень під час експлуатації і руйнування системи «захисне покриття – металева основа». Виходячи з цього, у роботі досліджували вплив кількості модифікатора на адгезійну міцність при зсуві епоксидної матриці. Експериментально встановлено (рис. 7, крива 2), що введення добавки за вмісту  $q = 0,25$  мас.ч. приводить до збільшення порівняно з вихідною матрицею адгезійної міцності при зсуві КМ від  $\tau = 8,5$  МПа до  $\tau = 9,5$  МПа. Надалі при введенні у епоксидний олігомер модифікатора у кількості  $q = 0,50 \dots 1,00$  мас.ч. адгезійна міцність при зсуві КМ суттєво зростає (до  $\tau = 10,2 \dots 10,4$  МПа). Максимальні показники адгезійної міцності при зсуві ( $\tau = 11,1$  МПа) спостерігали для КМ із вмістом модифікатора у кількості 1,50 мас.ч. Надалі при збільшенні вмісту добавки показники адгезійних властивостей зменшуються. Слід зазначити, що порівняно з кривою залежності адгезійної міцності при розриві максимум на кривій « $\tau - q$ » є дещо зміщеним, що можна пояснити суттєвим впливом домінуючих сил, як нормальних, так і тангенціальних, за різних методів проведення досліджень.

Як показано авторами [4, 5], залишкові напруження у захисних покриттях є одним із визначальних факторів їх довговічності. Зокрема, значні показники залишкових напружень зумовлюють передчасне старіння покриттів, що передбачає їх передчасне руйнування. Тому важливим є дослідження їх показників не лише після формування адгезивів, але й під час експлуатації деталей технологічного устаткування.

Експериментально встановлено (рис. 7), що залишкові напруження у вихідній епоксидній матриці становлять  $\sigma_3 = 1,4$  МПа. Доведено (рис. 7, крива 3), що введення модифікатора у кількості  $q = 0,25$  мас.ч. приводить до суттєвого зменшення залишкових напружень від  $\sigma_3 = 1,4$  МПа до  $\sigma_3 = 0,9$  МПа. Це можна пояснити пластифікуючою дією добавки з одного боку і недостатнім затверджуванням матриці внаслідок незначної кількості модифікатора з другого боку. При збільшенні кількості добавки до  $q = 0,50 \dots 1,00$  мас.ч. залишкові напруження зростають до  $\sigma_3 = 1,0 \dots 1,2$  МПа. Зазначимо, що у даному діапазоні концентрацій модифікатора формуються КМ з максимальними показниками адгезійної міцності. Це свідчить про те, що формується міцнозшита



структура матриці, яка забезпечує покращення адгезійних властивостей, хоча залишкові напруження, хоч несуттєво, але зростають. За збільшення вмісту добавки до  $q = 1,50 \dots 2,00$  мас.ч. залишкові напруження, як і адгезійні характеристики, зменшуються. Це, у першу чергу, зумовлено надмірною кількістю ДААБКК у епоксидній системі, що призводить до підвищення золь-фракції у розроблених матеріалах.

**Висновки.** У роботі встановлено оптимальний вміст модифікатора 2,4-діаміноазобензол-4'-карбонової кислоти для формування модифікованого епоксидного захисного покриття з покращеними адгезійними характеристиками і незначними залишковими напруженнями. Доведено, що при введенні модифікатора 2,4-діаміноазобензол-4'-карбонової кислоти у кількості  $q = 1,0$  мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 формується матеріал з наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві –  $\sigma_a = 36,1$  МПа; адгезійна міцність при зсуві –  $\tau = 10,4$  МПа. Це забезпечує підвищення, порівняно з вихідною епоксидною матрицею, показників адгезійної міцності при відриві у 1,5 разів, а адгезійної міцності при зсуві у 1,2 рази. Водночас слід зазначити, що введення модифікатора у кількості  $q = 1,0$  мас.ч. зумовлює зниження залишкових напружень у покриттях від  $\sigma_z = 1,4$  МПа (для вихідної епоксидної матриці) до  $\sigma_z = 1,0$  МПа. Отриманий композит доцільно використовувати у вигляді матриці для формування покриттів різного функціонального призначення.

### Література

1. Buketov A.V. Optimization of components in development of polymeric coatings for restoration of transport vehicles / A.V. Buketov, M.V. Brailo, D.P. Stukhlyak, S.V. Yakushchenko, O.O. Saprionov, V.V. Cherniavskiy, V.M. Husiev, D.A. Dmitriev, V.M. Yatsyuk, O.M. Bezbakh, R.Yu. Negrutsa // Весник КарГУ. – 2018. - № 4(92). – P. 119-131.
2. Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы / Ю.А.Михайлин. – С-Пб.: Научные основы и технологии, 2009. – 660 с.
3. Akimov A.V. Development of polymer composites with improved thermophysical properties for shipbuilding and ship repair / A.V. Akimov, A.V. Buketov, O.O. Saprionov, M.V. Brailo, S.V. Yakushchenko, S.A. Smetankin // Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal. – Vol. 10. – № 2. – 2019. – pp. 117–134.
4. Buketov A.V. Impact toughness of nanocomposite materials filled with fullerene C60 particles / A.V. Buketov, A.A. Saprionov, 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. Buketov A.V. Increasing the reliability of the equipment of oil and gas transportation industry due to polymeric nanocomposites // A.V. Buketov, M.Yu. Amelin, R.Yu. Negrutsa, A.V. Saprionova, O.M. Bezbach, S.V. Voronenko. Journal of Hydrocarbon Power Engineering. – 2017. – Vol. – 4(2). – P. 64-67.
6. 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.

Стаття надійшла до редакції 15.03.2019