

УДК 667.64:678.026

А.В. БУКЕТОВ, О.В. АКІМОВ, М.В. БРАЇЛО  
Херсонська державна морська академія

### ДОСЛІДЖЕННЯ АДГЕЗІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ, ПОЛІМЕРИЗОВАНОЇ ІЗОМЕТИЛТЕТРАГІДРОФТАЛЕВИМ АНГІДРИДОМ

*Досліджено адгезійні властивості та залишкові напруження у композитних матеріалах для епоксидного олигомеру марки ЕД-20, зшитого твердником гарячого твердження – ізометилтетрагідрофталевим ангідридом.*

*Встановлено оптимальну концентрацію твердника – 50 мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидного олигомеру при температурах зшивання 473...493 К. Розроблена матриця відзначається наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві –  $\sigma_a = 55,6...55,9$  МПа, адгезійна міцність при зсуві –  $\tau = 16,5...16,7$  МПа, залишкові напруження –  $\sigma_3 = 0,5...0,6$  МПа.*

*Ключові слова: епоксидний композит, ізометилтетрагідрофталевий ангідрид, полімер, адгезійні властивості.*

А.В. БУКЕТОВ, А.В. АКІМОВ, М.В. БРАИЛО  
Херсонская государственная морская академия

### ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ, ПОЛИМЕРИЗОВАННЫХ ИЗОМЕТИЛТЕТРАГИДРОФТАЛЕВЫМ АНГИДРИДОМ

*Исследованы адгезионные свойства и остаточные напряжения в композитных материалах для эпоксидного олигомера марки ЭД-20, сшитого отвердителем горячего отверждение – изометилтетрагидрофталевым ангидридом.*

*Установлено оптимальную концентрацию отвердителя – 50 масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидного олигомера при температурах сшивания 473...493 К. Разработанная матрица отмечается следующими свойствами: адгезионная прочность при отрыве –  $\sigma_a = 55,6...55,9$  МПа, адгезионная прочность при сдвиге –  $\tau = 16,5...16,7$  МПа, остаточные напряжения –  $\sigma_3 = 0,5...0,6$  МПа.*

*Ключевые слова: эпоксидный композит, изометилтетрагидрофталевый ангидрид, полимер, адгезионные свойства.*

A.V. BUKETOV, A.V. AKIMOV, M.V. BRAILO  
Kherson State Maritime Academy

### STUDY ADHESIVE PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITES BASED ON EPOXY RESINS, POLYMERIZED ISOMETHYLTETRAHYDROPHTHALIC ANHYDRIDE

*Abstract adhesive properties and residual stresses in composite materials for the brand epoxy oligomer ED-20, crosslinked hot curing hardener - isomethyltetrahydrophthalic anhydride.*

*The optimum concentration of hardener – 50 wt. part by 100 wt. part the epoxy oligomer crosslinking at temperatures 473...493 K. Developed matrix include the following properties: adhesion strength in the separation –  $\sigma_a = 55,6...55,9$  MPa, the adhesive strength under shear –  $\tau = 16,5...16,7$  MPa, the residual stress –  $\sigma_3 = 0,5...0,6$  MPa.*

*Keywords: epoxy composite, isomethyltetrahydrophthalic anhydride, polymer adhesion.*

#### Постановка проблеми

З кожним роком зростає обсяг світового виробництва і споживання різних видів полімерів. Серед відомих полімерів досить широко застосовують термореактивні полімери, наприклад – епоксидні смоли. Епоксидні смоли вперше були синтезовані більше 50 років тому, але й досі є одними з найважливіших видів синтетичних смол, завдяки поліпшеним технологічним і експлуатаційним властивостям і різноманітності галузей застосування матеріалів на їх основі [1].

Висока хімічна стійкість до впливу агресивних середовищ, добрі діелектричні властивості, підвищена зносостійкість зумовлюють широке застосування епоксидних композитів у вигляді покриттів для захисту металів та їх сплавів від корозії та спрацювання [2].

Залежно від конкретного призначення епоксидного полімеру і умов експлуатації композитних матеріалів (КМ) вибирають твердник для їх зшивання. При виборі твердника необхідно враховувати як

безпосередньо його властивості (температура і тривалість полімеризації епоксидного олігомеру, життєздатність композиції і її токсичність), так і властивості отриманої епоксидної матриці (адгезія до різних матеріалів, діелектричні характеристики, механічна міцність, теплостійкість, хімічна стійкість та ін.) [3].

Отже, актуальною задачею сьогодення є створення полімерних КМ для ремонту, виготовлення деталей та захисних покриттів, які у комплексі характеризуються поліпшеними адезійними, фізико-механічними і теплофізичними властивостями.

#### **Аналіз останніх досліджень і публікацій**

Епоксидні смоли – це низькомолекулярні лінійні олігомери, які використовують у вигляді основи для матриць при формуванні КМ. Для отримання КМ з підвищеними експлуатаційними характеристиками проводять зшивання КМ, використовуючи твердники різної фізичної природи. При твердненні формується полімер з тривимірною просторово-зшитою сітковою структурою з хімічними зв'язками між макромолекулами, що може бути досягнуто при введенні як твердників, так і каталізаторів.

Епоксидні смоли, на відміну від інших смол (фенольних, ненасичених полієфірних, акрилових), відзначаються унікальними властивостями, такими як – незначна усадка, підвищені значення адгезійної і когезійної міцності, хімічна стійкість до дії різних агресивних середовищ, атмосферостійкість, сумісність з іншими полімерами. Крім того, вони характеризуються відсутністю при затвердженні летких речовин, відзначаються здатністю до полімеризації у широкому інтервалі температур та у вигляді шарів будь-якої товщини [3].

Епоксидні і гідроксильні групи, що входять до складу епоксидних олігомерів, є реакційноздатними, тому затвердження олігомерів відбувається саме за цими групами. Слід зазначити, що процес затвердження епоксидних олігомерів незалежно від їх структури має подібний характер. Процес полімеризації епоксидних олігомерів проводять з використанням різних класів неорганічних, органічних, а також елементоорганічних сполук, спектр яких на сьогодні досить широкий [4].

Застосування різних типів твердників дозволяє отримувати епоксидні композити з широким набором різноманітних фізико-механічних і фізико-хімічних властивостей – від еластичних до жорстких. Такі матеріали мають високі показники когезійної міцності. При цьому вони не відзначаються старінням в критичних умовах експлуатації під впливом підвищених температур (до 200 °С і вище) та агресивних середовищ.

Твердники, які застосовують при затвердженні епоксидних смол, можуть хімічно взаємодіяти з олігомером, утворюючи тривимірну сіткову структуру за кімнатних температур або під впливом теплового поля. Таким чином, залежно від умов експлуатації виробів при формуванні композитів використовують твердники «холодного» або «гарячого» затвердження [5].

На сьогодні розроблені широкий спектр твердників для епоксидних олігомерів, ефективні в широкому інтервалі температур від 0 до 200 °С. Усі твердники епоксидних олігомерів за механізмом дії можна розділити на дві групи:

- 1) зшиваючі твердники, затвержуюча дія яких заснована на хімічній взаємодії функціональних груп твердника і епоксидного олігомеру;
- 2) каталізатори, під дією яких здійснюють реакцію полімеризації з розкриттям епоксидного циклу, внаслідок чого утворюється тривимірна сіткова структура КМ [5].

У вигляді зшиваючих твердників застосовують ди- і поліфункціональні сполуки з аміно-, карбоксильними, ангідридними, ізоціанатними, метильними та іншими групами. Каталізаторами процесу затвердження є сполуки, що прискорюють, у певних умовах, реакцію міграційної сополімеризації гідроксильних і епоксидних груп олігомерів.

Ангідриди органічних кислот, поліаміни, поліамідні смоли здатні затверджувати епоксидні олігомери в результаті полімеризації. Поширені також кислоти Льюїса і їх комплекси, що містять вільні орбіталі у зовнішній оболонці атому металу, приєднуються до атому кисню, який відзначається підвищеною електронною густиною, і спричиняють полімеризацію епоксидних груп за іонно-координаційним механізмом [5].

Завдяки тому, що епоксидні групи мають високу хімічну активність, у вигляді твердників широко використовують різні класи органічних і неорганічних сполук. Поширеними серед них є аліфатичні ди- і поліаміни. Відомо, що одним з найпоширеніших твердників для отримання КМ на основі епоксиданової смоли ЕД-20 (ГОСТ 10587-84) є ПЕПА (поліетиленполіамін) (ТУ 2413-357-00203447-99) [3]. Проте, проведений аналіз літературних джерел [1, 3, 4] показує, що досить ефективними є також ангідридні твердники. Серед останніх ефективним є використання твердника гарячого твердження епоксидних смол – ізометилтетрагідрофталевого ангідриду (Ізо-МТГФА) (ТУ 2494-015-14331137-2012). Слід зазначити, що до групи ангідридних твердників відносять ангідриди ди- і полікарбонових кислот аліфатичного, ароматичного та гідроароматичного рядів. Процес

приєднання ангідриду до макроланцюгів олігомеру супроводжується виділенням тепла, однак зшивання матриці відбувається повільніше, ніж у випадку застосування поліамінів. Тому зшивання епоксидних смол нелеткими затверджуючими агентами (ангїдрідами) доцільно при виробництві виробів значних розмірів і зі складним профілем поверхні, де вимагається точність при збереженні їх параметрів [4].

Водночас, на сьогодні недостатньо відомостей про адгезійні властивості КМ, отриманих при полімеризації епоксиданової смоли ЕД-20 за допомогою ізометилтетрагідрофталевого ангідриду, який відрізняється поліпшеною активацією при зшиванні композицій і значною швидкістю тверднення за високих температур. При цьому актуальним постає завдання дослідження і встановлення оптимальної концентрації компонентів та температурного режиму затвердження, що є визначальними критеріями отримання матеріалів зі структурою, яка забезпечує покращені адгезійні властивості отриманих матеріалів.

#### **Формулювання мети дослідження**

Метою роботи було дослідження адгезійних властивостей полімерних композитів на основі епоксидної смоли, затвердженої ізометилтетрагідрофталевим ангїдрідом.

З метою формування матриці для КМ з підвищеними адгезійними властивостями використовували наступні інгредієнти.

1. Як основний компонент для зв'язувача вибрано низькомолекулярний епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20. Слід зазначити, що при взаємодії з твердником, молекули епоксидного олігомеру, які містять гліцидилові та епоксидні групи, здатні формувати зшиту структуру в матеріалах у вигляді сітки [1, 4].

2. Твердник гарячого тверднення для епоксидних смол – ізо-метилтетрагідрофталевий ангїдрид (Ізо-МТГФА). Слід зазначити, що надлишок і недостатня кількість твердника у епоксидному композиті негативно впливає на властивості композитів: знижується міцність, стійкість до впливу градієнту температур, сильнодіючих хімічних речовин, води. При недостатній кількості твердника отриманий полімер великим вмістом золь-фракції через наявність незв'язаної смоли. Навпаки, надлишок вільного твердника поступово виділяється на поверхню полімеру [1, 5].

З метою визначення оптимального співвідношення між концентрацією епоксидної смоли і твердника досліджували адгезійну міцність при відриві та зсуві, а також залишкові напруження у матриці. Співвідношення концентрації твердника Ізо-МТГФА змінювали у межах:  $\Delta q = (40 \dots 100)$  мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидного олігомеру марки ЕД-20. Температуру зшивання вибрано у інтервалі  $\Delta T = 393 \dots 513$  К з кроком  $\Delta T = 20$  К.

Адгезійну міцність КМ до металевої основи досліджували, вимірюючи руйнівне напруження при рівномірному відриві пари склеєних зразків («метод грибків»), згідно з ГОСТ 14760-69. Дослідження адгезійної міцності при зсуві проводили згідно з ГОСТ 14759-69, аналогічно вимірюючи силу відривання клейових з'єднань сталених зразків на автоматизованій розривній машині УМ-5 при швидкості навантаження  $v = 10$  Н/с. Діаметр робочої частини сталених 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. Покриття з товщиною  $\delta = 0,1 \dots 0,3$  мм формували на сталеній основі. Параметри основи: загальна довжина –  $l = 100$  мм; робоча довжина –  $l_0 = 80$  мм, товщина –  $\delta = 0,3$  мм.

Затверджували матеріали за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримання впродовж часу  $t = 12,0 \pm 0,1$  год за температури  $T = 293 \pm 2$  К, нагрівання зі швидкістю  $v = 3$  К/хв до обраних температур зшивання  $T = [393; 413; 433; 453; 473; 493; 513] \pm 2$  К, витримання зразків при даній температурі впродовж часу  $t = 2,0 \pm 0,05$  год, повільне охолодження до температури  $T = 293 \pm 2$  К. З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували впродовж часу  $t = 24$  год на повітрі за температури  $T = 293 \pm 2$  К з наступним проведенням експериментальних випробувань.

#### **Викладення основного матеріалу дослідження**

Для формування полімерної матриці з поліпшеними адгезійними властивостями вводили твердник Ізо-МТГФА з концентрацією  $q = (40 \dots 100)$  мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 при температурах зшивання від  $T = 393$  до  $T = 513$  К (досліди проводили з інтервалом температур зшивання  $\Delta T = 20$  К). При формуванні матриці на основі епоксидної смоли з поліпшеними адгезійними властивостями використовували наступну послідовність гідродинамічного суміщення та масову частку компонентів (рис. 1). Твердник додавали за визначеного вмісту з розрахунку на концентрацію епоксидної смоли.

Досліджували адгезійні властивості та залишкові напруження у матриці за різного вмісту твердника Ізо-МТГФА у епоксидному олігомері ЕД-20 (рис. 2 – адгезійна міцність при відриві  $\sigma_a$ ; рис. 3 – адгезійна міцність при зсуві  $\tau$ ; рис. 4 – залишкові напруження  $\sigma_3$ ).

Аналізуючи отримані результати дослідження (рис. 2-4) можна констатувати, що максимальними показниками адгезійної міцності при відриві та зсуві відзначається матеріал за вмісту твердника Ізо-МТГФА  $q = 50$  мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. За такого складу адгезійна міцність при відриві складає  $\sigma_a = 55,9$  МПа (за температури зшивання  $T = 493$  К). Водночас максимальне значення адгезійної міцності при зсуві складає  $\tau = 16,7$  МПа (за температури зшивання  $T = 473$  К). На наш погляд, за такого поєднання інгредієнтів максимально активуються до взаємодії гліцидилові та епоксидні групи у композиції, внаслідок чого суттєво зростає гель-фракція у матриці, що зумовлює підвищення її адгезійних властивостей.

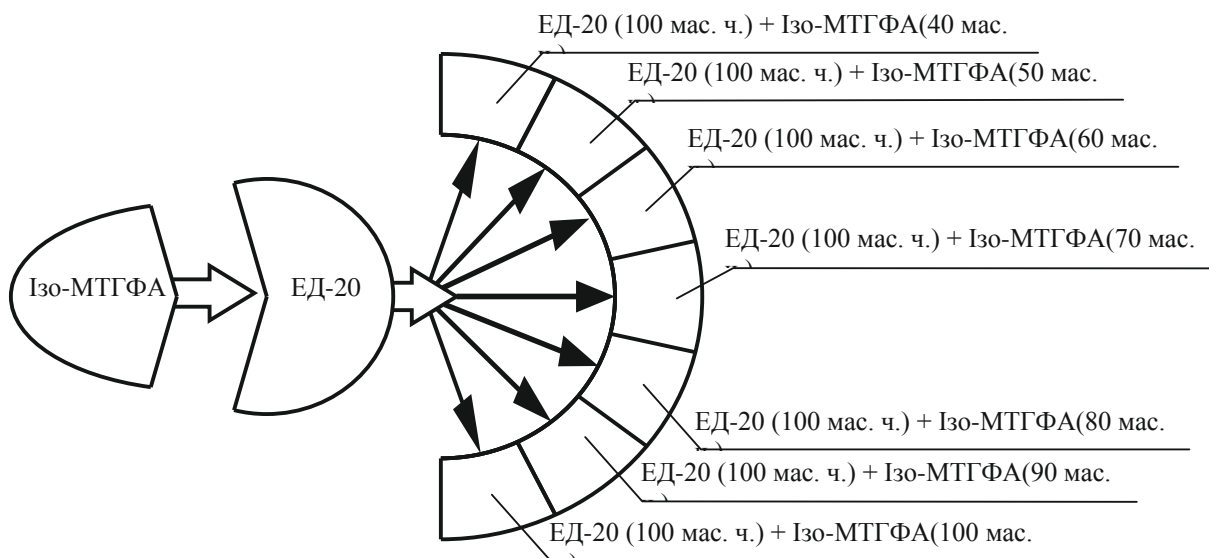


Рис. 1. Послідовність гідродинамічного суміщення та масова частка компонентів

На рис. 2-4 умовно зображені наступні матеріали: ■ – ЕД-20 (100 мас. ч.) + Ізо-МТГФА (40 мас. ч.); ● – ЕД-20 (100 мас. ч.) + Ізо-МТГФА (50 мас. ч.); ▲ – ЕД-20 (100 мас. ч.) + Ізо-МТГФА (60 мас. ч.); ▼ – ЕД-20 (100 мас. ч.) + Ізо-МТГФА (70 мас. ч.); ◆ – ЕД-20 (100 мас. ч.) + Ізо-МТГФА (80 мас. ч.); ◀ – ЕД-20 (100 мас. ч.) + Ізо-МТГФА (90 мас. ч.); ▶ – ЕД-20 (100 мас. ч.) + Ізо-МТГФА (100 мас. ч.).

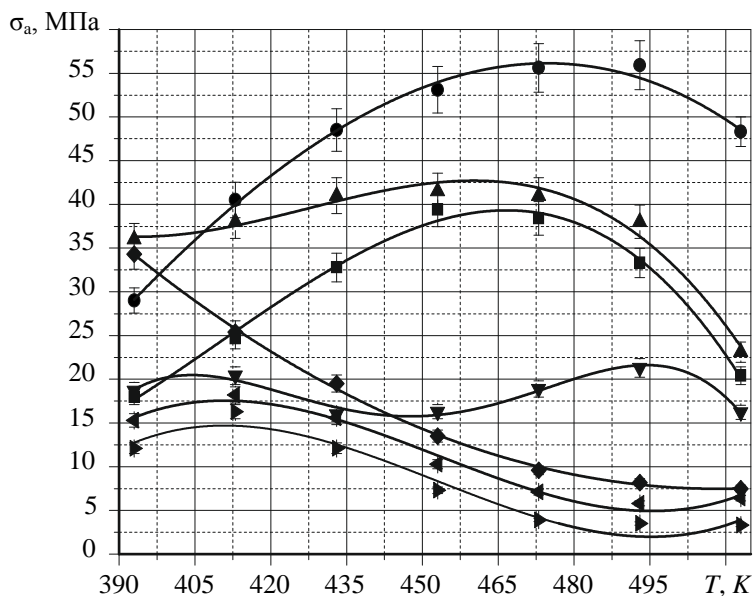


Рис. 2. Залежність адгезійної міцності при відриві  $\sigma_a$  у КМ на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 (100 мас. ч.), затвердженого Ізо-МТГФА від температури зшивання  $T$

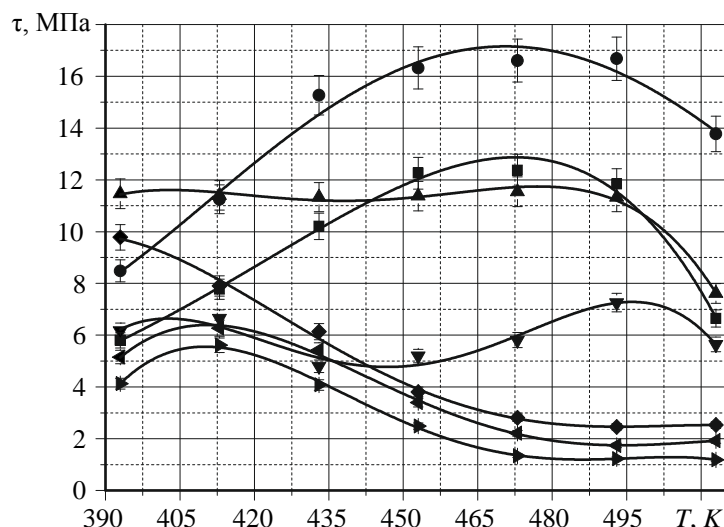


Рис. 3. Залежність адгезійної міцності при зсуві  $\tau$  у КМ на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 (100 мас. ч.), затвердженого Ізо-МТГФА від температури зшивання  $T$

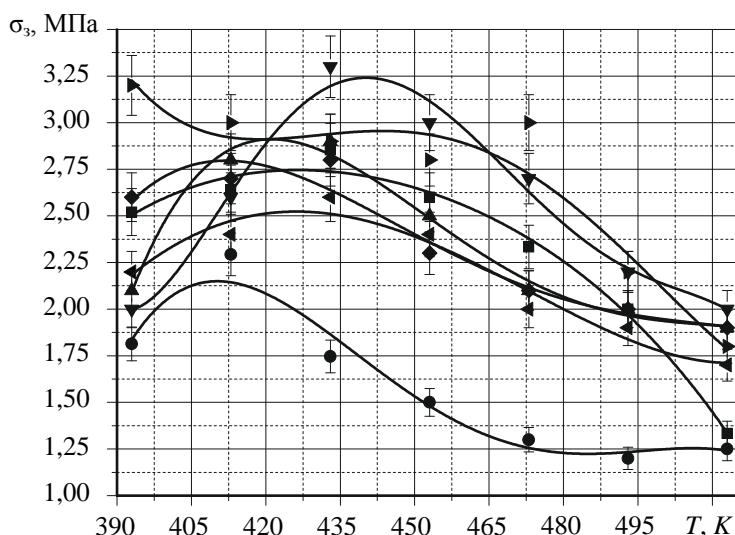


Рис. 4. Залежність залишкових напружень  $\sigma_3$  у КМ на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 (100 мас. ч.), затвердженого Ізо-МТГФА від температури зшивання

Додатково експериментально встановлено, що показники залишкових напружень у досліджуваних КМ є мінімальними для матеріалу за вмісту твердника Ізо-МТГФА  $q = 50$  мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 і складають  $\sigma_3 = 0,5$  МПа (за температури зшивання  $T = 493$  К) (рис. 2). Це підтверджує наведені вище результати дослідження адгезійних властивостей матеріалів і припущення стосовно того, що стехіометричне співвідношення досліджуваних компонентів знаходиться саме у вибраних межах. Збільшення концентрації твердника від 50 до 100 мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидного олігомеру призводить до збільшення залишкових напружень у матриці, що негативно впливає на властивості матеріалу та його передчасне руйнування при експлуатації.

Отже, на основі наведених вище результатів дослідження можна констатувати, що серед досліджуваних КМ максимальними показниками адгезійних властивостей і мінімальними залишковими напруженнями відзначається матеріал наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 ( $q = 100$  мас. ч.) та твердник Ізо-МТГФА ( $q = 50$  мас. ч.).

При цьому слід зазначити, що оптимальна температура зшивання для такого матеріалу лежить у межах  $\Delta T = (473...493) \pm 5$  К. У цьому діапазоні температур спостерігали максимальні значення показників адгезійної міцності при мінімальних значеннях залишкових напружень.

#### Висновки

На основі результатів експериментальних досліджень доведено, що для формування покриттів з поліпшеними адгезійними властивостями необхідно використовувати композицію наступного складу:

эпоксидный олигомер марки ЕД-20 ( $q = 100$  мас.ч.) та твердник Ізо-МТГФА ( $q = 50$  мас.ч). За температури зшивання  $T = (473 \dots 493) \pm 5$  К такий композитний матеріал відзначається наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві –  $\sigma_a = 55,6 \dots 55,9$  МПа, адгезійна міцність при зсуві –  $\tau = 16,5 \dots 16,7$  МПа, залишкові напруження –  $\sigma_z = 0,5 \dots 0,6$  МПа. Отримані результати планується використовувати у подальших дослідженнях у напрямку створення композитів з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

#### **Список використаної літератури**

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / Кербер М. Л., Виноградов В. М., Головкин Г. С. [и др.]; под ред. А. А. Берлина. 3-е изд. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
2. Яновский Ю.Г. Композиты на основе полимерных матриц и углеродно-силикатных нанонаполнителей. Квантово-механическое исследование механических свойств, прогнозирование эффекта усиления / Ю.Г. Яновский, Е.А. Никитина, С.М. Никитин, Ю.Н. Карнет // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2009. – Т.15. – № 4. – С.66-89.
3. Структурные уровни разрушения эпоксидных композитных материалов при ударном нагружении / П.Д. Стухляк, А.В. Букетов, С.В. Панин [и др.] // Физическая мезомеханика. – 2014. – Т.17. – № 2. – С. 65-83.
4. Тхір І.Г. Фізико-хімія полімерів: навч. посібник / І.Г. Тхір, Т.В. Гуменецький. – Львів: вид. нац. універ. «Львівська політехніка», 2005. – 240 с.
5. Бобылев В.А. Отвердители эпоксидных смол / В.А. Бобылев // Композитный мир. – 2006. – № 4. – С. 20-24.