

УДК 667.64:678.026

РОЗРОБЛЕННЯ ЕПОКСИПОЛІЕФІРНОЇ МАТРИЦІ З ПОЛІПШЕНИМИ АДГЕЗІЙНИМИ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ЗІ ЗАСТОСУВАННЯМ ІЗОЦІАНАТНОГО МОДИФІКАТОРА

А. В. БУКЕТОВ¹, М. В. БРАЇЛО¹, С. В. ЯКУЩЕНКО¹, В. М. ЯЦЮК²

¹ Херсонська державна морська академія;

² Науково-дослідний експертно-криміналістичний центр при УМВС України
в Тернопільській області

Досліджено адгезійні та фізико-механічні властивості композитних матеріалів (КМ) на основі епоксиполіефірного зв'язувача з додаванням модифікатора метилендифенілдіізоціанату. Встановлено, що найвищими адгезійними та когезійними характеристиками володіє матриця за вмісту модифікатора $q = 0,25 \text{ mass\%}$. Адгезійна міцність за відриву епоксиполіефірної матриці з поліпшеними адгезійними властивостями становить $\sigma_a = 55 \text{ МПа}$, а залишкові напруження $\sigma_r = 4,1 \text{ МПа}$. Матриця з поліпшеними когезійними властивостями має такі показники: модуль пружності за згину $E = 3,7 \text{ ГПа}$, руйнівні напруження за згину $\sigma_s = 57 \text{ МПа}$, ударну в'язкість $W = 8,9 \text{ кДж/м}^2$. Для вивчення поверхонь зламу КМ використано оптичну мікроскопію. Констатовано, що модифікатор суттєво впливає на вказані характеристики матеріалів.

Ключові слова: епоксиполіефірна матриця, модифікатор, композитний матеріал, адгезійні та фізико-механічні властивості.

Вступ. З кожним роком у різних галузях промисловості, зокрема у морському та річковому транспорті, все частіше використовують полімерні композитні матеріали (ПКМ) [1] – термореактивні полімери на основі епоксидних та поліефірних олігомерів. Вони мають високі експлуатаційні характеристики та технологічні під час формування тому придатні як електроізоляційні компаунди, лакофарбові матеріали і порошкові фарби, так і як зв'язувачі для композитних матеріалів (КМ). Слід зауважити, що термореактивні полімери володіють підвищеними адгезійною міцністю, теплотривкістю, ударною в'язкістю, твердістю [2–4] та незначною усадкою під час тверднення. Водночас з розвитком промисловості зростають вимоги до структури і функціональності композитів. Розробляючи нові матеріали, використовують багатокомпонентні системи, де поєднані полімерні зв'язувачі різної природи. Водночас, щоб поліпшити експлуатаційні характеристики ПКМ, міжфазово регулюють взаємодію в композитах, вводячи хімічні та фізичні модифікатори [5, 6].

Аналіз досліджень і публікацій. Відомо [7–9], що на структуру та властивості багатокомпонентних полімерних систем впливають різні чинники, зокрема: зв'язувачі різної природи, зміна молекулярної структури внаслідок впливу енергетичних полів під час застосування хімічних модифікаторів чи пластифікаторів, властивості наповнювачів та їх вміст, перебіг процесів зшивання композицій. Вивчено [10] адгезійні та фізико-механічні властивості багатокомпонентної системи на основі епоксидного олігомеру ED-20 і поліефірної смоли ENYDYNE H 68372 TAE та доведено, що, поєднуючи зв'язувач різної природи, можна отримати КМ з поліпшеними експлуатаційними характеристиками. Встановлено [11–13],

що як модифікатори доцільні синтетичні матеріали, з допомогою яких можна впливати на процеси формування структури, особливо на початковій стадії, та змінювати реологічні властивості полімерних систем. Зокрема, зменшити водопроникність, а отже, підвищити експлуатаційні характеристики КМ. На сьогодні існує чимало різних модифікаторів, які змінюють властивості полімерів. Одним із них є метилендифенілдіізоціанат (4,4-MDI) – ізомер ароматичного діізоціанату [14], який використовують для виробництва поліуретанів. Проте в його складі присутні ізоціанатні групи, які через взаємне розташування взаємодіють зі залишковими аміно-, гідрокси- та карбоксигрупами. Тому, застосовуючи такий модифікатор, можна створити багатокomпонентну матрицю з прогнозованими експлуатаційними характеристиками.

Нижче розроблено таку епоксиполіефірну матрицю на основі модифікатора 4,4-MDI для відновлення деталей та механізмів морського і річкового транспорту.

Матеріали та методика. Під час формування матриць для КМ з поліпшеними властивостями використовували такі компоненти. Для матриці 1 – епоксидіановий олігомер ED-20 (GOST 10587-84) ($q = 100 \text{ mas.fr.}$); ортофталеву дициклопентадієнову (DCPD) ненасичену поліефірну смолу ENYDYNE H 68372 TAE, $q = 80 \text{ mass\%}$ (вміст вказано на 100 mass\% епоксидної смоли); твердник поліетиленполіамін (PEPA) (TU 6-05-241-202-78), $q = 10 \text{ mass\%}$ (вміст вказано на 100 mass\% епоксидної смоли); ініціатор для поліефірних смол Butanox-M50, $q = 1,5 \text{ mass\%}$; модифікатор тривимірного зшивання метилендифенілдіізоціанат 4,4-MDI. Для матриці 2 – олігомер ED-20, $q = 100 \text{ mass\%}$; поліефірну смолу ENYDYNE H 68372 TAE, $q = 10 \text{ mass\%}$; PEPA, $q = 10 \text{ mass\%}$; Butanox-M50, $q = 1,5 \text{ mass\%}$; MDI (4,4-MDI). Матриці сформовані за температури зшивання $T = 393 \pm 2 \text{ K}$.

Метилендифенілдіізоціанат $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NCO})_2$ використовують для три вимірного зшивання полімерів під час виготовлення поліуретану. Його молярна маса 250 g/mol , густина $1,18 \text{ g/cm}^3$. Щоб визначити оптимальне співвідношення між концентрацією модифікатора 4,4-MDI та вмістом компаунду, визначали адгезійну міцність за відриву та залишкові напруження у матриці, а також додатково – фізико-механічні властивості КМ: модуль пружності та руйнівні напруження за згину, а також ударну в'язкість. Співвідношення концентрації модифікатора змінювали у межах $0 \dots 2,5 \text{ mass\%}$ на 100 mass\% компаунду. Вміст твердників у композиціях та температуру зшивання встановлювали з попередніми результатами випробувань. Адгезійну міцність КМ до металевої основи вивчали за рівномірного відриву пари склеєних сталевих зразків ("метод грибків", згідно з ГОСТ 14760-69) на автоматизованій розривній машині УМ-5 за швидкості навантаження $v = 10 \text{ N/s}$. Діаметр робочої частини d зразків за відриву становив 25 mm . Слід зазначити, що площа склеювання зразків була однаковою. Залишкові напруження у матеріалах визначали консольним методом. Покриви завтовшки $\delta = 0,1 \dots 0,3 \text{ mm}$ формували на сталевій основі з такими параметрами: загальна довжина $l = 100 \text{ mm}$, робоча довжина $l_0 = 80 \text{ mm}$, товщина $\delta = 0,3 \text{ mm}$. Руйнівні напруження і модуль пружності за згину встановлювали згідно з ГОСТ 4648-71 і ГОСТ 9550-81 відповідно. Довжина зразків $l = 120 \pm 2 \text{ mm}$, ширина $b = 15 \pm 0,5 \text{ mm}$, висота $h = 10 \pm 0,5 \text{ mm}$. Ударну в'язкість визначали за допомогою маятникового копра методом Шарпі (ГОСТ 4647-80). Досліджували за температури $T = 298 \pm 2 \text{ K}$ і відносної вологості $50 \pm 5\%$. Використовували зразки розміром $l \times b \times h = (65 \times 12 \times 12) \pm 0,5 \text{ mm}$.

Додатково на металографічному мікроскопі XJL-17AT, оснащеному камерою Levenhuk C310 NG (3,2 MegaPixels), вивчали структуру зламу КМ за збільшення зображення від 100 до 1600 разів. Зразки досліджували за збільшення у 200 разів. Для обробки цифрових зображень використовували програмне забезпечення "LevenhukToupView".

Тверднули зразки за таким режимом: формували та витримували їх $12 \pm 0,1$ h при $T = 293 \pm 2$ K, нагрівали зі швидкістю $v = 3$ K/min до температури $T = 393 \pm 2$ K, витримували за цієї температури $2 \pm 0,05$ h, повільно охолоджували до 293 ± 2 K. Щоб стабілізувати структурні процеси у матриці, зразки витримували впродовж 24 h у повітрі при 293 ± 2 K і продовжували випробування.

Результати та їх обговорення. Вивчали адгезійні (матриця 1) та фізико-механічні (матриця 2) властивості епоксиполіефірних матриць, модифікованих метилендифенілдізоціанатом. Їх характеристики за вмісту поліефірної смоли 80 (матриця 1) і 10 mass% (матриця 2) відомі.

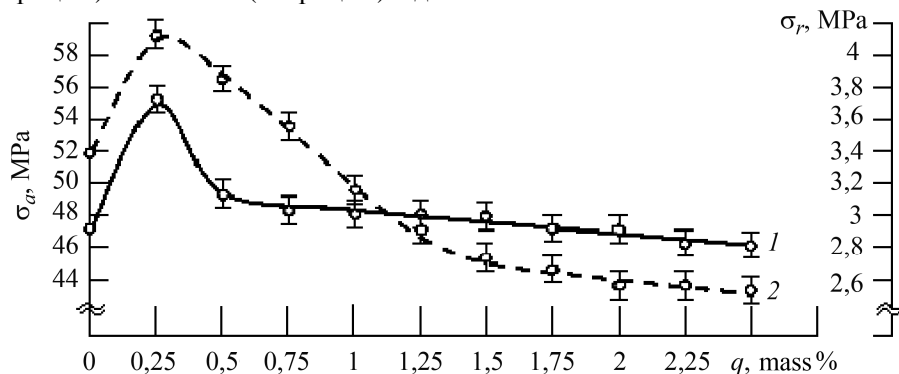


Рис. 1. Залежність адгезійних властивостей КМ від вмісту модифікатора 4,4-MDI: 1 – адгезійна міцність за відриву (σ_a); 2 – залишкові напруження (σ_r).

Fig. 1. Dependence of the adhesion properties of composite materials (CM) on the content of the modifier 4,4-MDI: 1 – adhesion strength under tear (σ_a); 2 – residual stresses (σ_r).

На першому етапі визначали адгезійну міцність за відриву σ_a та залишкові напруження матеріалів σ_r за різного вмісту у матриці модифікатора 4,4-MDI (0...2,5 mass%). Встановили, що за його концентрації 0,25 mass% параметр σ_a зростає з 47 (для епоксиполіефірної матриці) до 55 МПа, а залишкові напруження σ_r – з 3,4 до 4,1 МПа (рис. 1, криві 1, 2). Отже, в структурі епоксиполіефірного олігомеру та твердників присутні активні функціональні групи. Під час зшивання олігомеру твердником епоксидні та амінні групи реагентів, а також гідроксильні групи ED-20 і аміногрупи твердника PEPA [15] взаємодіють. Водночас твердник Butanox-M50 для поліефірної смоли розпадається на вільні радикали, які ініціюють ланцюгову полімеризацію, перетворюючи молекули поліефіру у вільні радикали [16]. Під час фізико-хімічних процесів, які відбуваються в багатокомпонентній системі за полімеризації КМ у присутності 0,25 mass% модифікатора 4,4-MDI, функціональна група $-NCO$ взаємодіє одночасно зі залишковими гідроксильними та третинними аміногрупами епоксиду, а також з карбоксильними (залишкові групи полімеризації складноефірних груп поліефірної смоли), що містять валентні зв'язки $C=O$, $C-O$ [17]. Тому вміст полярних груп у макромолекулах, що призводить до росту енергії міжмолекулярної взаємодії. Внаслідок цього знижується рухливість полімерних ланцюгів, поліпшується їх жорсткість та зменшується доступ до активних центрів поверхні металу, що сприяє поліпшенню міцності як адгезійних зв'язків епоксиполіефірної матриці з металом, так і когезійної міцності самої матриці.

Додатково виявили поступове падіння адгезійних характеристик КМ за вмісту модифікатора 0,5...1,5 mass%: σ_a – від 55 до 47,6... 49,5 МПа та σ_r – від 4,1 до 2,7...3,9 МПа. За вмісту модифікатора 2,5 mass%: $\sigma_a = 46,2$ та $\sigma_r = 2,5$ МПа. Очевидно, що ці результати є наслідком зменшення кількості реакційнодатних за-

лишкових гідроксильних, третинних аміно- та карбоксильних груп, які реагують з функціональною ізоціанатною групою –NCO модифікатора [17]. Також вважали, що реакційна здатність знижується через просторову структуру молекули діізоціанату: пара- чи орторозташування –NCO. Виявили, що максимальні адгезійні характеристики має КМ за вмісту 4,4-MDI 0,25 mass% порівняно з немодифікованою матрицею.

На другому етапі визначали модуль пружності E , руйнівні напруження за згину σ_{st} та ударну в'язкість W' матриці 2 і встановили їх залежність від вмісту модифікатора 0,25...2,5 mass% (рис. 2). Виявили подібність цієї залежності до наведеної вище (див. рис. 1). На ній зафіксували максимуми за концентрації модифікатора 0,25 mass%. При цьому модуль пружності за згину збільшується від 3,3 (для епоксиполіефірної матриці) до 3,7 GPa (рис. 2, крива 1), руйнівні напруження та ударна в'язкість – відповідно від 48 до 57 МПа та від 5,9 до 8,9 kJ/m² (рис. 2, криві 2, 3). Зі зростанням концентрації модифікатора до 0,5 mass% значення E знижується до 3,4 GPa, σ_{st} – до 41,1 МПа, а W' – до 6,1 kJ/m².

Отже (рис. 2), зі збільшенням вмісту модифікатора понад 0,5 mass% властивості КМ не поліпшуються, а погіршуються. Оптимальний вміст модифікатора у КМ і для матриці 1, і для матриці 2 становить 0,25 mass%.

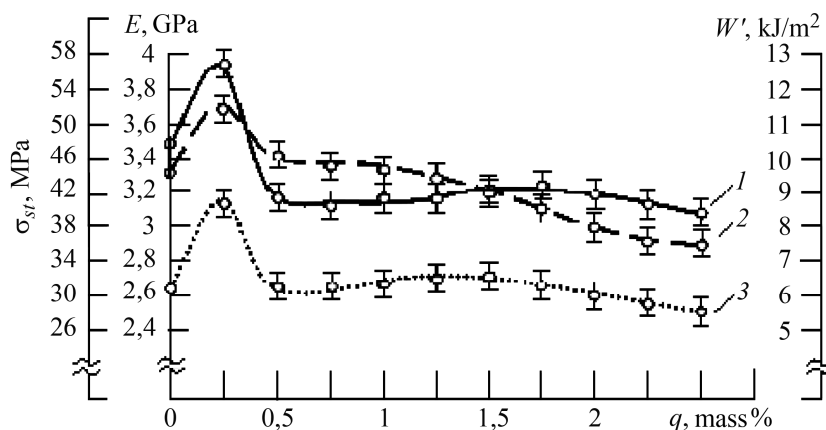


Рис. 2. Залежність руйнівних напружень за згину σ_{st} (крива 1), модуля пружності E (крива 2) та ударної в'язкості W' (крива 3) КМ від вмісту модифікатора 4,4-MDI.

Fig. 2. Dependence of the rupture stresses under bending σ_{st} (curve 1), modulus of elasticity E (curve 2) and impact toughness W' (curve 3) of CM on the content of the modifier 4.4-MDI.

Як правило, адгезійні та когезійні властивості КМ пов'язані з їх мікроструктурою. Щоб підтвердити отримані результати, досліджували поверхні зламу КМ за допомогою оптичної мікроскопії за збільшення у 200 разів. Помітили, що фрактограми поверхні зламу епоксиполіефірної матриці не містять чітких ліній відколювання (рис. 3a), а лінії напружень у композиті розгалужені. Морфологія поверхонь зламу КМ, який містить 0,25 mass% модифікатора, інша, ніж вихідної матриці. Тут відсутні виступи, вигини і западини (рис. 3b). Сітка ліній напружень розповсюджена по поверхні зламу. За вмісту модифікатора 0,5...1,5 mass% лінії напружень хаотично розгалужені, помітні поверхневі дефекти та сітки тріщин, які можуть знизити адгезійну і когезійну міцність КМ та погіршити їх фізико-механічні властивості.

Отже, модифікатор 4,4-MDI змінює адгезійні та когезійні властивості досліджуваних матеріалів. Отримані фрактограми поверхонь зламу КМ підтверджують достовірність результатів.

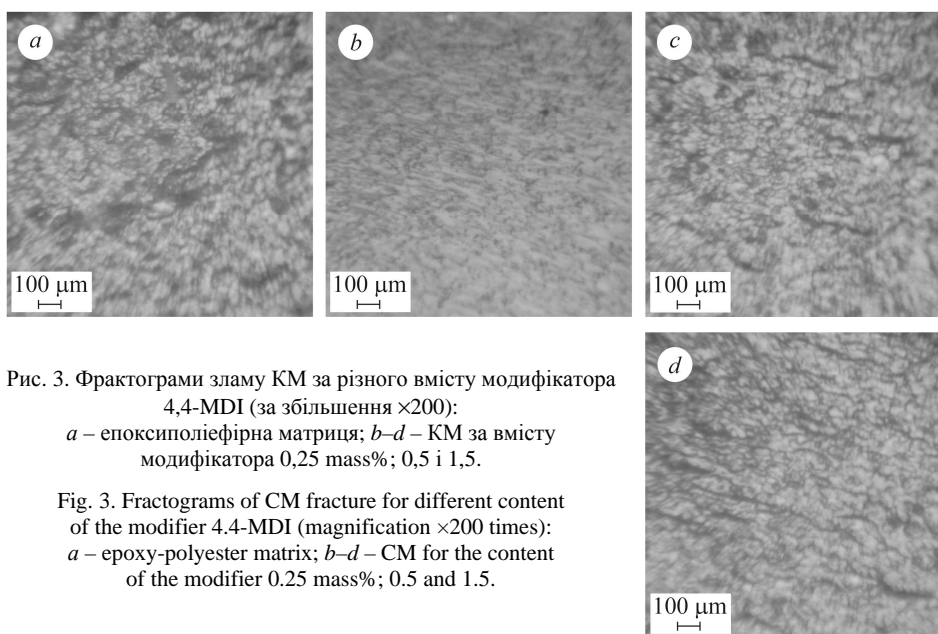


Рис. 3. Фрактограми зламу КМ за різного вмісту модифікатора 4,4-МДІ (за збільшення $\times 200$):
 а – епоксиполіефірна матриця; б–д – КМ за вмісту модифікатора 0,25 mass%; 0,5 і 1,5.

Fig. 3. Fractograms of CM fracture for different content of the modifier 4,4-MDI (magnification $\times 200$ times):
 а – epoxy-polyester matrix; б–d – CM for the content of the modifier 0.25 mass%; 0.5 and 1.5.

ВИСНОВКИ

Вивчено адгезійні та фізико-механічні властивості епоксиполіефірних матриць з модифікатором 4,4-МДІ. Встановлено, що для формування полімерного матеріалу з поліпшеними адгезійними властивостями слід використовувати матрицю такого складу: епоксидний олігомер марки ED-20 (100 mass%), поліефірна смола марки ENYDYNE H 68372 TAE (80 mass%), твердник PEPA (10 mass%), твердник Butanox-M50 (1,5 mass%), модифікатор 4,4-МДІ (0,25 mass%). Введенням 0,25 mass% модифікатора у зв'язувач за заданої концентрації поліефіру можна отримати матеріал з підвищеними адгезійними характеристиками, а щоб поліпшити його фізико-механічні властивості, слід застосовувати матрицю такого ж складу, лише поліефірної смоли марки ENYDYNE H 68372 TAE потрібно 10 mass%.

РЕЗЮМЕ. Исследованы адгезионные и физико-механические свойства композитных материалов (КМ) на основе эпоксиполиэфирного связующего при добавлении модификатора метиленадифенилдиизоцианата. Установлено, что повышенные адгезионные и когезионные характеристики имеет эпоксиполиэфирная матрица с 0,25 mass% модификатора. Адгезионная ее прочность при отрыве составляет $\sigma_a = 55$ МПа, а остаточные напряжения $\sigma_r = 4,1$ МПа. Матрица с улучшенными когезионными свойствами имеет такие показатели: модуль упругости при изгибе $E = 3,7$ ГПа, разрушительные напряжения при изгибе $\sigma_{st} = 57$ МПа, ударная вязкость $W' = 8,9$ кДж/м². Для изучения поверхности излома КМ использована оптическая микроскопия. Констатируется, что модификатор существенно влияет на адгезионные и когезионные свойства исследуемых материалов.

SUMMARY. The adhesion and physico-mechanical properties of composite materials (CM) based on the epoxy-polyester binder doped with a methylenediphenyl diisocyanate modifier are investigated. It has been found that the matrix with the content of the modifier $q = 0.25$ mass% is characterized by the best parameters of adhesion and cohesion. The developed epoxy-polyester matrix with improved adhesion properties is indicated by indices of adhesive strength under tear $\sigma_a = 55$ MPa, residual stresses $\sigma_r = 4.1$ MPa. The matrix with improved cohesive properties is characterized by the following indices: the modulus of elasticity under bending $E = 3.7$ GPa, fracture stresses under bending $\sigma_{st} = 57$ MPa, impact toughness $W' = 8.9$ kJ/m². Study of CM fracture surfaces is performed using optical microscopy. Based on the results of the analysis of the microstructure, it is proved that the presence of the methylenediphenyl diisocyanate modifier significantly affects the adhesive and cohesive properties of the studied materials.

1. *Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: Уч. пос.* / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головки; под. общ. ред. А. А. Берлина. – М.: Профессия, 2008. – 558 с.
2. *Mechanical properties and adhesive behavior of epoxy-graphene nanocomposites* / C. Salom, M. G. Prolongo, A. Toribio, A. J. Martínez–Martínez, I. Aguirrede Cárcer, and S. G. Prolongo // *Int. J. Adhesion and Adhesives*. – 2017. – <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2017.12.004>.
3. *Improvement of modulus, strength and fracture toughness of CNT/Epoxy nanocomposites through the functionalization of carbon nanotubes* / J. Cha, G. H. Jun, J. K. Park, J. C. Kim, H. J. Ryu, and S. H. Hong // *Composites Part B: Eng.* – 2017. – **129**. – P. 169–179. – <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.07.070>.
4. *Вплив ультразвукової обробки на механічні і теплофізичні властивості епоксидних нанокompозитів* / А. В. Букетов, О. О. Сапронов, М. В. Браїло, В. Л. Алексенко // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2013. – **49**, № 5. – С. 126–132.
(*Influence of the ultrasonic treatment on the mechanical and thermal properties of epoxy nanocomposites* / A. V. Buketov, O. O. Sapronov, M. V. Brailo, V. L. Aleksenko // *Materials Science*. – 2014. – **49**, № 5. – P. 696–701. – <https://doi.org/10.1007/s11003-014-9664-0>.)
5. *Kalita H. and Karak N. Epoxy modified bio-based hyperbranched polyurethane thermosets // Designed Monomers and Polymers*. – 2013. – **16:5**. – P. 447–455. – <https://doi.org/10.1080/15685551.2012.747163>.
6. *Rajagopalan N. and Khanna A. S. Effect of methyltrimethoxy silane modification on yellowing of epoxy coating on UV (B) exposure* // *J. Coatings*. – 2014. – **2014**. – Article ID 515470. – 7 p. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/515470>.
7. *Chawla Krishan Kumar. Composite materials: science and engineering*. – New York: Springer, 1998. – 484 p.
8. *Buketov A. V., Sapronov O. O., and Brailo M. V. Investigation of the physico-mechanical and thermophysical properties of epoxy composites with a two-component bidisperse filler* // *Strength of Mat.* – 2014. – **46**, № 5. – P. 717–723. – <https://dx.doi.org/10.1007/s11223-014-9605-z>.
9. *Дослідження гідроабразивного зношування епоксидних композитів з двокомпонентним наповнювачем* / А. В. Букетов, О. О. Сапронов, М. В. Браїло, Д. О. Зінченко, В. Д. Нігалатій // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2017. – **53**, № 1. – С. 56–60.
(*Investigation of the hydroabrasive wear of epoxy composites with two-component filler* / A. V. Buketov, O. O. Sapronov, M. V. Brailo, D. O. Zinchenko, V. D. Nihalatii // *Materials Science*. – 2017. – **53**, № 1. – P. 62–66. – <https://dx.doi.org/10.1007/s11003-017-0044-4>.)
10. *Браїло М. В., Якущенко С. В., Кобельник О. С. Розроблення епоксидно-поліефірної матриці для захисту та відновлення елементів транспорту* // Тези Міжнар. наук.-практ. конф. “Транспорт: механічна інженерія, експлуатація, матеріалознавство”, Херсон 21–22 вересня 2017 р. – Херсон: Херсонська держ. морська академія, 2017. – С. 110.
11. *Corrosion inhibition of aluminium in HCl by amine modified epoxy resin* / M. Oki, K. Oki, J. Otaigbe, and S. Otikor // *J. Mat.* – 2013. – **2013**. – Article ID 479728. – 5 p. – <http://dx.doi.org/10.1155/2013/479728>.
12. *Study on the modification of waterborne polyurethane by tung oil anhydride-ester polyol* / J. H. Zhou, J. Yang, W. J. Ma, N. Li, and H. Z. Sun // *Adv. Mat. Research*. – 2015. – **1088**. – P. 460–466. – <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1088.460>.
13. *A study on the preparation of epoxy – modified polyurethane foam and its adhesive properties* / H. J. Huang, Z. H. Du, J. J. Wang, H. J. Wan, G. S. Wan, S. Y. Ren, and H. Zhong // *Mat. Sci. Forum*. – 2016. – **852**. – P. 1391–1397. – <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.852.1391>.
14. *Diels–Alder-based crosslinked self-healing polyurethane/urea from polymeric methylene diphenyl diisocyanate* / P. Du, M. Wu, X. Liu, Z. Zheng, X. Wang, T. Joncheray, and Y. Zhang // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2014. – **131**, № 9. – <http://dx.doi.org/10.1002/app.40234>.
15. *Investigation of thermophysical properties of epoxy nanocomposites* / A. Buketov, P. Maruschak, O. Sapronov, M. Brailo, O. Leshchenko, L. Bencheikh, and A. Menou // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2016. – **628**, № 1. – P. 167–179. – <https://doi.org/10.1080/15421406.2015.1137122>.
16. *Abouzahr S. and Wilkes G. L. Structure property studies of polyester- and polyether-based MDI–BD segmented polyurethanes: Effect of one- vs. two-stage polymerization conditions* // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1984. – **29**, № 9. – P. 2695–2711. – <http://dx.doi.org/10.1002/app.1984.070290902>.
17. *Wang H., Sun X., and Seib P. Mechanical properties of poly(lactic acid) and wheat starch blends with methylenediphenyl diisocyanate* // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2002. – **84**. – P. 1257–1262. – <http://dx.doi.org/10.1002/app.10457>.

Одержано 12.03.2018