

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ВМІСТУ ТВЕРДНИКА І ТЕМПЕРАТУРИ ЗШИВАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ ЗВ'ЯЗУВАЧІВ

(Представлено д.т.н., проф. А.В. Букетовим)

Досліджено оптимальну концентрацію твердника Telalit 410 в епоксидному зв'язувачі на основі олігомеру EHS-Ероху 525, яка становить  $q = 8 \dots 10$  мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомера та експериментально встановлено оптимальну температуру зшивання епоксидної матриці –  $T = 433$  К. Отримані температурно-часові режими формування та вміст твердника, дозволяють створити матрицю з максимальними показниками фізико-механічних і теплофізичних характеристик. При цьому адгезійна міцність матриці при відриві становить 34,4 МПа, при зсуві 12,3 МПа, залишкові напруження – 3,2 МПа, модуль пружності – 4,1 ГПа, руйнівні напруження при згинанні – 49,3 МПа, теплостійкість (за Мартенсом) – 319 К, а термічний коефіцієнт лінійного розширення  $2,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (у діапазоні температур 303...393 К).

**Постановка проблеми.** Полімерні композити, як захисні антикорозійні покриття і антифрикційні матеріали з підвищеними фізико-механічними властивостями широко використовують у промисловості, у тому числі і суднобудуванні [1, 2]. На сьогодні область застосування композитних матеріалів (КМ) на полімерній основі постійно та стрімко розширюється. Водночас актуальним завданням сучасного полімерного матеріалознавства є розробка технологій формування та виробництво нових епоксидних зв'язувачів для КМ. Розвиток та виробництво епоксидних зв'язувачів з наперед заданою структурою дає змогу здійснити якісний стрибок в отриманні матеріалів з поліпшеними фізико-механічними, теплофізичними, а, відповідно, і антифрикційними та антикорозійними властивостями.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Слід зазначити, що на сьогодні дуже широко і ефективно використовують КМ на основі епоксидіанової смоли ЕД-20 (ГОСТ 10587-84) та твердника поліетиленполіаміну (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78). При цьому розширюється виробництво епоксидних смол та їх твердників з новим та удосконаленим хімічним складом і властивостями. На сьогодні у світі є багато різних модифікацій та марок епоксидних смол і твердників [2]. Однією з таких модифікацій вітчизняних епоксидних зв'язувачів є олігомер CHS-Ероху 525 (аналог епоксидіанової смоли ЕД-20) та твердник Telalit 410 (виробництво Чехія), які широко розповсюджені і використовуються в Україні. Але характеристики та технологічний регламент формування КМ на основі таких зв'язувачів потребують більш детального аналізу і дослідження. Зокрема, актуальним та необхідним є проведення спектра досліджень, пов'язаних з оптимізацією температурно-часових режимів формування епоксидного зв'язувача на основі олігомеру CHS-Ероху 525, а також із визначенням критичної концентрації твердника Telalit 410 у епоксидній матриці. Аналіз таких результатів створить умови для подальшого формування КМ з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

**Мета роботи** – дослідити вплив концентрації твердника Telalit 410 і температурно-часових режимів формування на фізико-механічні та теплофізичні властивості епоксидного зв'язувача на основі олігомера CHS-Ероху 525.

**Матеріали та методика дослідження.** Як основний компонент для зв'язувача нами було обрано низькомолекулярний епоксидний олігомер марки CHS-Ероху 525, який не має у своєму складі модифікаторів і є аналогом епоксидного діанового олігомера ЕД-20. Слід зазначити, що молекули епоксидних олігомерів містять гліцидилові та епоксидні групи, які здатні, взаємодіючи з твердником, формувати зшиту структуру у матеріалі у вигляді сітки [3–5].

Для зшивання епоксидних композицій використано модифікований аміноаддуктовий тип твердника на основі аліфатичного поліаміну марки Telalit 410. Даний твердник розроблений для формування виробів чи покриттів при кімнатних температурах. Його введення у епоксидний олігомер забезпечує формування низького екзотермічного піку при полімеризації, що, у свою чергу, пришвидшує перебіг фізико-хімічних процесів полімеризації та підвищує ступінь зшивання матеріалу.



Для порівняння у роботі додатково досліджували властивості епоксидної матриці на основі епоксидного діанового олігомера ЕД-20 та твердника ПЕПА.

З метою визначення стехіометричного співвідношення між концентрацією епоксидного олігомера CHS-Ероху 525 та твердника Telalit 410, а також для встановлення оптимальної температури зшивання матриці, у роботі проведено дослідження теплофізичних і фізико-механічних властивостей матеріалів. Концентрацію твердника змінювали у межах  $q = 6 \dots 20$  мас.ч. на 100 мас. ч. епоксидного зв'язувача, а температуру зшивання досліджували у межах 403...453 К з кроком 10 К.

У роботі досліджували такі властивості матриці: фізико-механічні – адгезійна міцність при відриві і зсуві, залишкові напруження, модуль пружності та руйнівне напруження при згинанні; теплофізичні – теплостійкість (за Мартенсом) і термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР).

Адгезійну міцність матриці до металевої основи досліджували, вимірюючи руйнівне напруження («метод грибків») при рівномірному відриві пари склеєних зразків згідно з ГОСТ 14760-69. Дослідження адгезії при зсуві проводили згідно з ГОСТ 14759-69, аналогічно вимірюючи силу відривання клейових з'єднань стальних зразків на автоматизованій розривній машині УМ-5 при швидкості навантаження  $v = 10$  Н/с. Діаметр робочої частини стальних зразків при відриві становив –  $d = 25$  мм. Слід зазначити, що площа склеювання зразків, які досліджували при відриві та зсуві, була однаковою.

У процесі зшивання на межі поділу фаз «захисне покриття – металева основа» утворюються фізичні і хімічні зв'язки, що зумовлює виникнення залишкових напружень у матриці, які визначали консольним методом [6]. Покриття товщиною  $\delta = 0,3 \dots 0,5$  мм формували на сталій основі, абсолютне значення якого визначали у кінці дослідження. Параметри основи: загальна довжина –  $l = 100$  мм; робоча довжина –  $l_0 = 80$  мм, товщина –  $\delta = 0,3$  мм.

Руйнівне напруження і модуль пружності при згинанні визначали згідно з ГОСТ 4648-71 і ГОСТ 9550-81, відповідно. Параметри зразків: довжина  $l = 120 \pm 2$  мм, ширина  $b = 15 \pm 0,5$  мм, висота  $h = 10 \pm 0,5$  мм.

Теплостійкість (за Мартенсом) матриці визначали згідно з ГОСТ 21341-75. Методика дослідження полягає у визначенні температури, при якій досліджуваний зразок нагрівали зі швидкістю  $v = 3$  К/хв. під дією постійного згинаючого навантаження  $F = 5 \pm 0,5$  МПа, внаслідок чого він деформується на задану величину ( $h = 6$  мм). ТКЛР зразків розраховували за кривою залежності відносної деформації від температури, апроксимуючи цю залежність експоненціальною функцією. Відносну деформацію визначали за зміною довжини зразка при підвищенні температури у стаціонарних умовах (ГОСТ 15173-70). Розміри зразків для дослідження: 65x12x12 мм.

Додатково методом ІЧ-спектроскопії досліджували природу хімічних зв'язків, що виникають при полімеризації матриці. Проведено ІЧ-спектральний аналіз олігомера CHS-Ероху 525, твердників ПЕПА і Telalit 410, а також матриць, затверджених незалежно обома твердниками. ІЧ-спектри досліджували на спектрофотометрі марки «IRAffinity-1» в області частот  $400 \dots 4000$   $\text{cm}^{-1}$  однопроменевим методом у відбитому світлі. Розгортку спектра здійснювали на діаграмі у межах 225 мм у діапазоні вибраних частот. Хвильові числа визначали за допомогою комп'ютерної програми IRsolution. Помилка при визначенні хвильового числа становила  $\pm 0,01$   $\text{cm}^{-1}$ , визначення точності положення піку  $\pm 0,125$   $\text{cm}^{-1}$ . Фотометрична точність становила  $\pm 0,2$  % при програмному управлінні щільною і тривалістю інтегрування  $t = 10$  с. Крок інтегрування 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Дослідження структури КМ проводили на металографічному мікроскопі моделі XJL - 17AT, який оснащений камерою 130 UMD (1,3 Mega Pixels). Діапазон збільшення зображення від  $\times 100$  до  $\times 1600$ . Зразки досліджували при збільшенні в  $\times 100$ ,  $\times 200$ ,  $\times 400$ . Для обробки цифрових зображень використовували програмне забезпечення «Image Analyse».

Затверджували матеріали за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримання упродовж часу  $t = 12,0 \pm 0,1$  год. при температурі  $T = 293 \pm 2$  К, нагрівання зі швидкістю  $v = 3$  К/хв. до досліджуваної температури  $T = (403 \dots 453) \pm 2$  К, витримання зразків при даній температурі упродовж 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 упродовж часу  $t = 24$  год. на повітрі при температурі  $T = 293 \pm 2$  К з наступним проведенням експериментальних випробувань.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Дослідження проводили в декілька етапів. На першому етапі досліджували природу хімічних зв'язків методом ІЧ-спектрального аналізу олігомера CHS-Ероху 525, твердників ПЕПА і Telalit 410 (рис. 1).

На ІЧ-спектрі олігомеру CHS-Ероху 525 (рис. 1, крива 1) було виявлено смуги поглинання в області частот  $455,20$  і  $574,79$   $\text{cm}^{-1}$ , які належать до валентних коливань  $-\text{CH}_2-$  груп. Смуги поглинання в області частот  $736,81$  і  $771,53$   $\text{cm}^{-1}$  вказують на наявність маятникових коливань  $-\text{CH}-$  груп, а також метиленової групи  $-\text{CH}_2-$ . Можна припустити, що дані групи здатні взаємодіяти з твердником ПЕПА ( $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-]_n$ ), внаслідок чого відбувається зшивання матриці. Смуга поглинання сильної інтенсивності з частотою  $833,25$   $\text{cm}^{-1}$  свідчить про маятникові коливання  $-\text{CH}-$  та валентні коливання  $-\text{C}-\text{C}-$  груп. Смуги поглинання з високою інтенсивністю виявлено при частотах  $914,26$ ;  $1033,85$ ;  $1184,29$ ;  $1242,16$ ;  $1512,19$ ;

1604,77  $\text{cm}^{-1}$ . Вони свідчать про існування валентних коливань -C-C-, -C-O- груп та деформаційних коливань -OH-, -CH- груп. В області хвильових чисел 2071,55...2538,32  $\text{cm}^{-1}$  виявлено смуги поглинання, які відповідають валентним коливанням епоксидних груп, а також валентним коливанням -CH<sub>2</sub>- і -CH- груп та метилового радикалу -CH<sub>3</sub>-C-. Область хвильових частот 2870,08...3510,45  $\text{cm}^{-1}$  характерна для валентних коливань -OH- груп.

На ІЧ-спектрах твердника ПЕПА (рис. 1, крива 2) в області хвильових чисел 779,24...1072,42  $\text{cm}^{-1}$  формується складний спектр набору смуг поглинання, який відповідає маятниковим коливанням -NH- і -CH- груп, а також валентним коливанням -C-C-, -C-O- і -CN- груп. Крім того, при частотах 1303,88; 1458,18 і 1597,06  $\text{cm}^{-1}$  виявлено смуги, що характерні для -OH-, -CH-, -NH- деформаційних коливань. Додатково при аналізі ІЧ-спектрів твердника ПЕПА виявлено смуги при 3287,99; 2935,66 і 2112,21  $\text{cm}^{-1}$ , які з'являються внаслідок валентних коливань -CH- і -NH- груп.

На ІЧ-спектрах твердника Telalit 410 (рис. 1, крива 3) в області хвильового числа 574,79  $\text{cm}^{-1}$  виявлено смугу поглинання, яка свідчить про валентні коливання -CH<sub>2</sub>- груп. На відміну від твердника ПЕПА, на спектрі твердника Telalit 410 додатково виявлено смугу поглинання з частотою 1184,29  $\text{cm}^{-1}$ , присутність якої свідчить про валентні коливання -C-C- і -C-N- груп. Крім того, при частотах 1249,87; 1296,16 і 1361,74  $\text{cm}^{-1}$  виявлено смуги поглинання, що характеризують деформаційні коливання -CH-, -OH- груп, а також валентні коливання -C-N- групи. Смуга поглинання з частотою 1469,76  $\text{cm}^{-1}$  свідчить про деформаційні коливання -CN- груп, а також присутність метиленової -CH<sub>2</sub>- групи. В області хвильових частот 1504,48 і 1612,49  $\text{cm}^{-1}$  виявлено смуги поглинання, які відповідають -NH- деформаційним коливанням.

Слід зазначити, що, на відміну від твердника ПЕПА, на спектрі твердника Telalit 410 додатково виявлено смуги поглинання з частотами 1890,24  $\text{cm}^{-1}$  і 2067,69  $\text{cm}^{-1}$ . На наш погляд, наявність даних смуг свідчить про валентні коливання -CH- груп, які значною мірою можуть брати участь при структуроутворенні епоксидної матриці. Крім того, на ІЧ-спектрах твердника в області хвильових чисел 2819,93...3356,14  $\text{cm}^{-1}$  формується складний спектр набору смуг поглинання, який виявляється у вигляді широкої смуги сильної інтенсивності. На наш погляд, дана характеристична смуга поглинання у комплексі відповідає валентним коливанням -CH-, -NH- груп та метильної -CH<sub>2</sub>- групи.

На наступному етапі досліджували вплив вмісту твердника Telalit 410 в епоксидному зв'язувачі на основі олігомера CHS-Ероху 525 на властивості матриці (рис. 2). Випробування проводили в діапазоні концентрацій твердника –  $q = 6...20$  мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомера (тут і далі за текстом вміст твердника наведено у мас.ч. на 100 мас.ч. олігомера), при температурі зшивання  $T = 433$  К.

Доведено, що концентрація твердника суттєво впливає на фізико-механічні та теплофізичні властивості матриці. Встановлено (рис. 2), що матеріал з незначною концентрацією твердника ( $q = 6$  мас.ч.) відзначається низькими показниками фізико-механічних характеристик. При даному вмісті твердника адгезійна міцність при розриві складає  $\sigma_a = 16,0$  МПа, адгезійна міцність при зсуві –  $\tau = 6,6$  МПа, а залишкові напруження –  $\sigma_s = 2,3$  МПа. Такі незначні показники фізико-механічних характеристик матриці можна пояснити тим, що повного зшивання матеріалу не було досягнуто. Така епоксидна матриця характеризується значним вмістом золь-фракції, оскільки через недостатню концентрацію твердника у матриці наявні вільні гідроксильні та епоксидні групи, які не вступили у зв'язок. Це, у свою чергу, як видно з графіків (рис. 2), позначається на властивостях матриці.

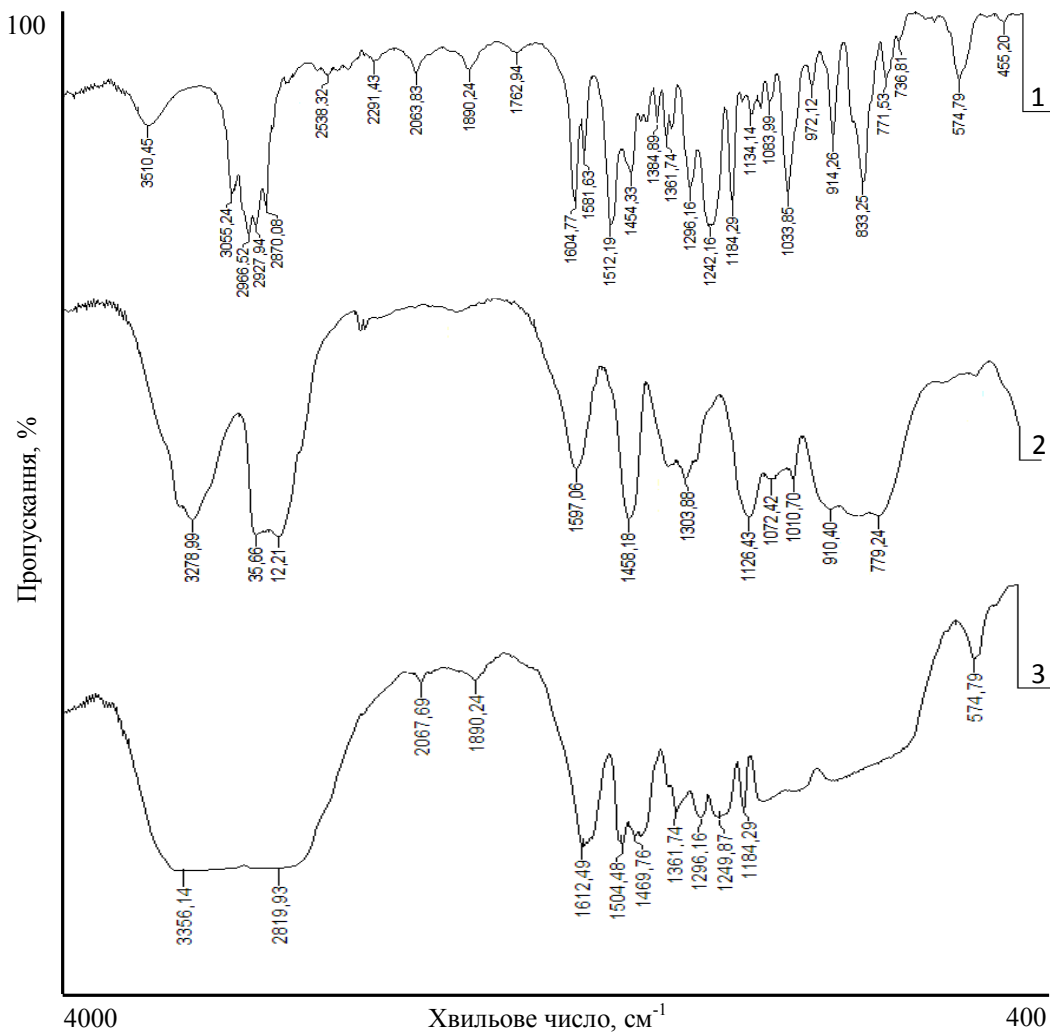


Рис. 1. ІЧ – спектри компонентів епоксидної матриці: 1 – олігомер CHS-EPOXY 525; 2 – твердник ПЕПА; 3 – твердник Telalit 410

Надалі в результаті експериментальних досліджень було встановлено, що оптимальна концентрація твердника Telalit 410 становить  $q = 8 \dots 10$  мас.ч. Саме у цьому діапазоні концентрацій твердника отримали оптимальні показники фізико-механічних характеристик епоксидної матриці. Показано (рис. 2), що при такому вмісті твердника адгезійна міцність матриці при відриві становить  $\sigma_a = 26,2 \dots 34,4$  МПа, адгезійна міцність при зсуві –  $\tau = 11,6 \dots 12,3$  МПа, а залишкові напруження –  $\sigma_3 = 2,4 \dots 2,5$  МПа. Можна констатувати, що при такому вмісті твердника формується матеріал з максимальним вмістом гель-фракції, що забезпечує підвищення його когезійної міцності. При цьому слід зазначити, що така матриця відзначається незначними показниками залишкових напружень, які майже не відрізняються за величиною, порівняно з матрицею, що містить  $q = 6$  мас.ч. твердника (різниця складає  $0,1 \dots 0,2$  МПа).

Подальше збільшення вмісту твердника призводить до погіршення фізико-механічних властивостей матриці. Встановлено (рис. 2), що збільшення вмісту твердника до  $q = 16 \dots 20$  мас.ч. зумовлює створення матеріалу, який відзначається адгезійною міцністю при відриві –  $\sigma_a = 11,3 \dots 11,6$  МПа, адгезійна міцність при зсуві –  $\tau = 7,5 \dots 10,0$  МПа, а залишкові напруження –  $\sigma_3 = 3,2 \dots 3,3$  МПа. На наш погляд це зумовлено низькою когезійною міцністю матеріалу внаслідок надлишкового вмісту твердника у ньому. Перенасичення кількості аміних груп в епоксидному зв'язувачі призводить до сповільнення швидкості перебігу процесів гелеутворення і збільшення вмісту золь-фракції у матриці. Це, у свою чергу, зумовлює погіршення показників адгезійної міцності матриці. Водночас слід зазначити, що при цьому зростають показники залишкових напружень. Це пояснюється хаотичним перебігом фізико-хімічних процесів зшивання, що забезпечує формування матриці з градієнтною структурою. А це зумовить швидке старіння матеріалів.

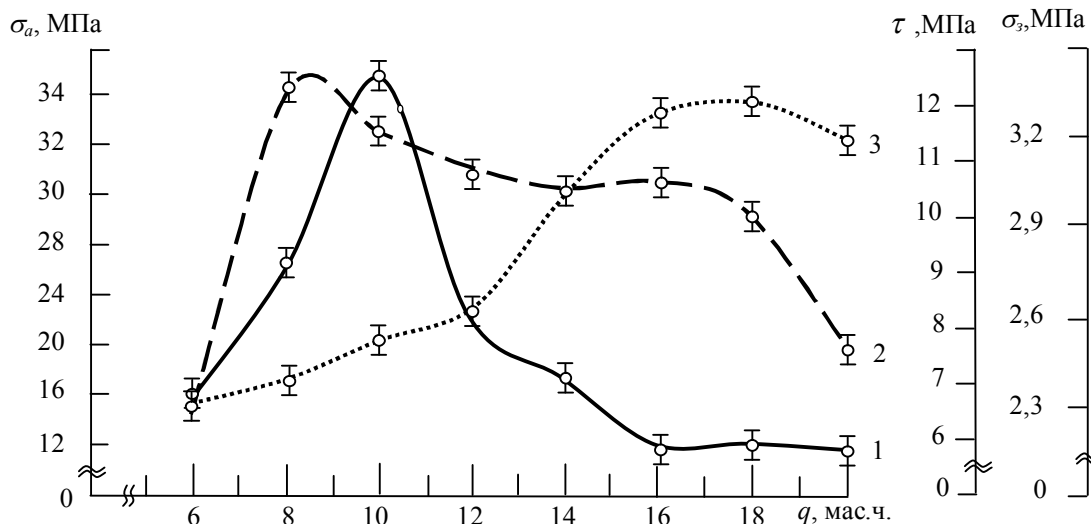


Рис. 2. Залежність властивостей матриці від вмісту твердника:  
 1 – адгезійна міцність при відриві ( $\sigma_a$ ); 2 – адгезійна міцність при зсуві ( $\tau$ );  
 3 – залишкові напруження ( $\sigma_3$ )

На наступному етапі дослідження встановлено оптимальний температурний режим зшивання матриці. Зазначимо, що дослідні зразки термообробляли упродовж  $t = 2$  год. при температурі, яку змінювали у діапазоні 403...453 К з кроком 10 К. Експериментально встановлено (рис. 3), що фізико-механічні властивості матриці зі збільшенням температури зшивання від  $T = 403$  К до  $T = 423...433$  К поліпшуються. Зокрема, при температурі  $T = 433$  К показники фізико-механічних характеристик матриці сягають максимального значення. При цьому, порівняно з матеріалом, сформованим при температурі  $T = 403$  К, адгезійна міцність при відриві зростає з  $\sigma_a = 24,7$  до  $\sigma_a = 29,6...34,4$  МПа, адгезійна міцність при зсуві – з  $\tau = 10,2$  до  $\tau = 12,3...12,4$  МПа, а залишкові напруження – з  $\sigma_3 = 2,4$  до  $\sigma_3 = 3,1...3,3$  МПа. Надалі з підвищенням температури зшивання фізико-механічні властивості знижуються, що пояснюється початком деструкції матеріалу при високих температурах.

Отже, на основі наведених результатів досліджень визначено оптимальну концентрацію твердника Telalit 410 в епоксидному олігомері EHS-Ероху 525, яка становить  $q = 8...10$  мас.ч. на 100 мас.ч. смоли. Крім того встановлено, що оптимальна температура зшивання матриці становить  $T = 423...433$  К.

Виходячи з наведеного вище, цікавим, з наукової і практичної точки зору, було проведення порівняльних досліджень властивостей розробленої епоксидної матриці на основі олігомера СНS-Ероху 525 та твердника Telalit 410 (матриця 1) і широко відомої на сьогодні матриці на основі олігомера ЕД-20 (100 мас.ч.) та твердника ПЕПА (10 мас.ч.) (матриця 2). Зазначимо, що технологічні режими формування обох матриць ідентичні та наведені вище у розділі «Методика дослідження».

Аналізуючи результати порівняльних досліджень, наведених у таблиці 1, можна констатувати, що розроблена матриця, порівняно з відомою, в цілому спостерігається поліпшеними властивостями. Зокрема, аналіз у комплексі фізико-механічних властивостей доводить, що матриця 1 має вищу адгезійну міцність, порівняно з матрицею 2, при відриві на 15,9 МПа, при зсуві на 3,4 МПа відповідно; більший модуль пружності при згинанні на 1,3 ГПа, а показники руйнівного напруження при згинанні обох матриць практично не відрізняються (різниця становить 1,7 МПа). Водночас зазначимо, що залишкові напруження матриці 1 є більшими, порівняно з матрицею 2, на 0,9 МПа.

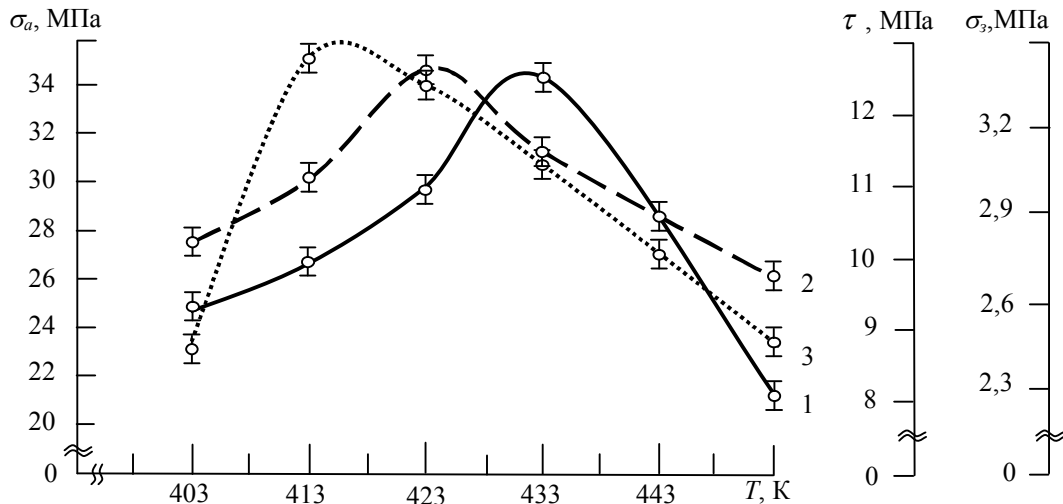


Рис. 3. Залежність властивостей матриці від температури зшивання:  
 1 – адгезійна міцність при відриві ( $\sigma_a$ ); 2 – адгезійна міцність при зсуві ( $\tau$ );  
 3 – залишкові напруження ( $\sigma_3$ )

Щодо теплофізичних властивостей, слід констатувати, що теплостійкість матриці 2 є суттєво вищою (різниця складає 19 K). Водночас значення ТКЛР матриці 2 є також високими, порівняно з матрицею 1 (різниця складає  $2,7 \times 10^{-5}$ ,  $K^{-1}$ ). Виходячи з цього, можна зробити висновок, що матрицю 1 доцільно використовувати у вигляді основи для формування захисних покриттів чи виробів, які експлуатуються під навантаженням, але при звичайних температурах.

Таблиця 1

## Фізико-механічні та теплофізичні властивості епоксидних матриць

Властивості		Матриця 1	Матриця 2
Фізико-механічні	$\sigma_a$ , МПа	34,4	18,5
	$\tau$ , МПа	12,3	8,9
	$\sigma_3$ , МПа	3,2	2,3
	$E$ , ГПа	4,1	2,8
	$\sigma_{z2}$ , МПа	49,3	47,6
Теплофізичні	$T$ , К	319	338
	$\alpha \times 10^{-5}$ , $K^{-1}$	2,4	5,1

Примітка.  $\sigma_a$  – адгезійна міцність при відриві;  $\tau$  – адгезійна міцність при зсуві;  $\sigma_3$  – залишкові напруження;  $E$  – модуль пружності при згинанні;  $\sigma_{z2}$  – руйнівне напруження при згинанні;  $T$  – теплостійкість (за Мартенсом);  $\alpha$  – ТКЛР (у діапазоні температур 303...393 K)

Для підтвердження результатів порівняльних експериментальних випробувань фізико-механічних і теплофізичних властивостей епоксидних матриць додатково досліджували їхню структуру методами ІЧ-спектроскопії та оптичної мікроскопії.

При аналізі ІЧ-спектра матриці, зшитої твердником ПЕПА (рис. 4, крива 1), встановлено наявність смуги поглинання при частоті  $420,48 \text{ cm}^{-1}$ , яка відповідає валентним коливанням  $-\text{CH}_2-$  груп. Також виявлено валентні коливання  $-\text{CH}_2-$  груп і алкеної групи  $-\text{C}=\text{CH}_2-$  при частоті  $559,36 \text{ cm}^{-1}$ . Смуга поглинання при хвильовому числі  $640,37 \text{ cm}^{-1}$  свідчить про маятникові коливання  $-\text{CH}-$  групи, наявність алкінів  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  і алкенів  $-\text{C}-\text{CH}_2$ . Наявність смуги з частотою  $759,95 \text{ cm}^{-1}$  зумовлено маятниковими коливаннями  $-\text{CH}-$ ,  $-\text{NH}-$  груп і первинної аміногрупи  $-\text{NH}_2$ . Смуги сильної інтенсивності виявлено при хвильових частотах  $829,39$ ;  $1180,44$ ;  $1246,02$ ;  $1508,33 \text{ cm}^{-1}$ , що свідчить про наявність маятникових коливань  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{CH}-$ , валентних коливань  $-\text{C}-\text{C}-$ ,  $-\text{C}-\text{N}-$ ,  $-\text{C}-\text{O}-$  та деформаційних коливань  $-\text{OH}-$  груп. Смуга поглинання при хвильовому числі  $2870,08$  і  $2962,96 \text{ cm}^{-1}$  свідчить про валентні коливання  $-\text{CH}-$  груп та метильної  $-\text{CH}_3-\text{C}$  групи. Смуга поглинання при хвильовому числі  $3035,96 \text{ cm}^{-1}$  свідчить про валентні коливання  $-\text{CH}-$ ,  $-\text{OH}-$  і  $-\text{NH}-$  груп. Смуги поглинання при хвильовому числі  $3194,12$  і  $3271,27 \text{ cm}^{-1}$  свідчать про валентні коливання  $-\text{CH}-$ ,  $-\text{OH}-$  і  $-\text{NH}-$  груп, а також присутність первинних  $\text{CH}_2-\text{NH}_2$  і вторинних  $\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2$  аміногруп. Смуга поглинання при хвильовому числі  $3641,60 \text{ cm}^{-1}$  характеризує валентні коливання  $\text{OH}-$  і  $-\text{NH}-$  груп.

При аналізі спектра матриці, зшитої твердником Telalit 410 (рис. 4, крива 2), було виявлено широкий спектр смуг поглинання, що характеризують валентні, маятникові та деформаційні коливання бокових груп та сегментів макромолекул. Зокрема, смуги поглинання при хвильових числах  $412,77 \dots 574,79 \text{ см}^{-1}$  свідчать про валентні коливання  $-\text{CH}_2-$  груп. Наявність смуги поглинання при хвильовому числі  $736,81 \text{ см}^{-1}$  дозволяє стверджувати про маятникові коливання  $-\text{NH}-$  і  $-\text{CH}-$  груп і первинної аміногрупи  $\text{CH}_2-\text{NH}_2$ . Смуги поглинання при хвильових числах  $1041,56 \dots 1180,99 \text{ см}^{-1}$  свідчать про валентні коливання  $-\text{C}-\text{C}-$ ,  $-\text{C}-\text{N}-$  і  $-\text{C}-\text{O}-$  груп. Дані смуги також свідчать про наявність первинних  $-\text{CH}-\text{NH}_2$  і вторинних  $\text{CH}-\text{NH}-\text{CH}$  аміногруп. Також було виявлено валентні коливання  $-\text{CH}-$  та метильної  $-\text{CH}_3-\text{C}$  групи при хвильових числах  $2870,08 \text{ см}^{-1}$  і  $2966,52 \text{ см}^{-1}$ . Смуга поглинання при хвильовому числі  $3035,96 \text{ см}^{-1}$  свідчить про валентні коливання  $-\text{OH}-$ ,  $-\text{NH}-$  і  $-\text{CH}-$  груп, а при  $3325,28 \text{ см}^{-1}$  про валентні коливання  $-\text{OH}-$ ,  $-\text{NH}-$  груп, первинної  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_2-\text{NH}_2$  і вторинної  $\text{CH}-\text{NH}-\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2$  аміногрупи.

Порівнюючи два спектри (рис. 4) можна помітити однакові максимуми числових піків при хвильових числах  $1246,02 \dots 1654,92 \text{ см}^{-1}$ . Проте необхідно зазначити, що вони відрізняються інтенсивністю, а їхні піки є зміщеними по частоті. Зазначені вище фактори свідчать про покращену взаємодію епоксидного олігомера CHS-Ероху 525 з твердником Telalit 410, що підтверджує наведені вище результати фізико-механічних і теплофізичних досліджень.

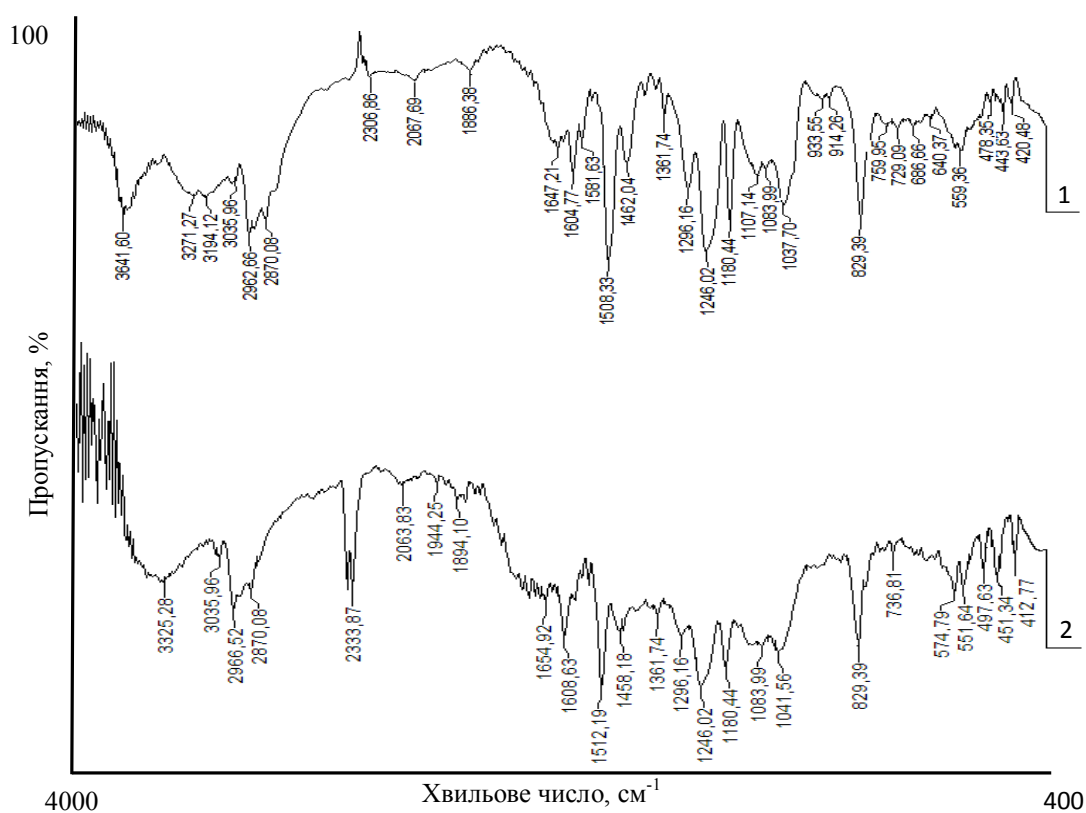


Рис. 4. ІЧ-спектри епоксидних матриць: 1 – матриця, зшита твердником ПЕПА; 2 – матриця, зшита твердником Telalit 410

Результати спектроскопічних випробувань підтверджено дослідженнями матриць методом оптичної мікроскопії. Наведені фрактограми зламу матриць (рис. 5) характеризуються значним напруженим станом матеріалу, який виявляється у наявності ліній сколювання у полімерній матриці. Причому, якщо порівнювати фрактограми зламу обох матриць, при однаковому збільшенні ( $\times 100$ ), то можна сказати, що лінії руйнування зразків у матеріалі на основі твердника ПЕПА (рис. 5, а) не є прямими, мають розгалужений вигляд і спостерігається структура зламу, яка характеризується значним напруженим станом. Такий стан виявляється у вигляді явно виражених ліній сколювання.



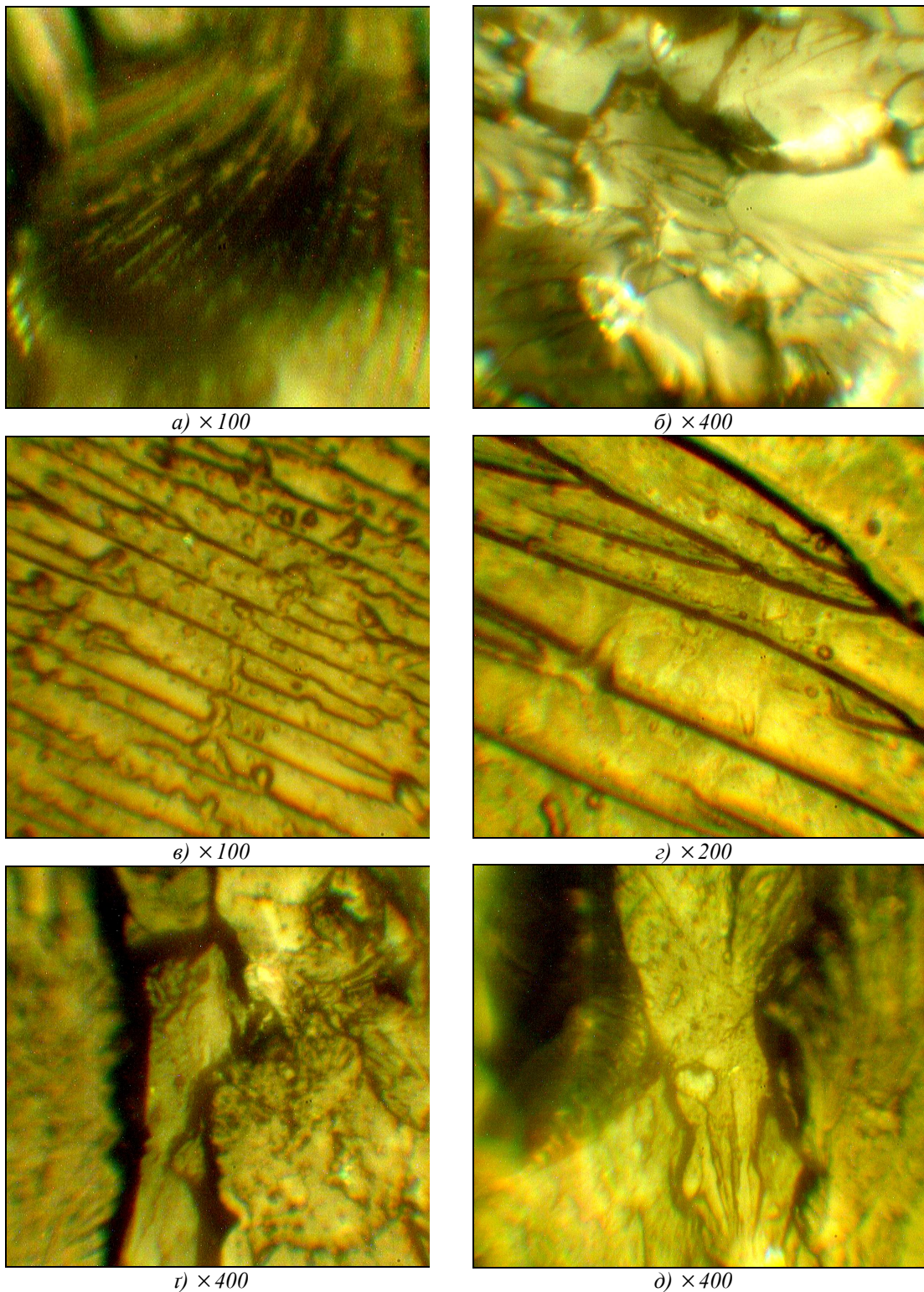


Рис. 5. Фрактограми зламу матриць при різному збільшенні:  
а), б) матриця на основі ПЕПА; в), г), і), д) матриця на основі Telalit 410

Лінії руйнування у зразках на основі твердника Telalit 410 (рис. 5, в) прямі і паралельні між собою, що вказує на більш рівномірний і менш напружений стан матеріалу, при якому відбувається злам зразків. При цьому лінії є волокнистими, що свідчить про формування структури матеріалу з підвищеною в'язкістю. Наведені вище результати досліджень методом оптичної мікроскопії підтверджуються отриманими випробуваннями залишкових напружень і модуля пружності матеріалів (табл. 1). Детальний аналіз структури матеріалів при збільшенні у  $\times 200 \dots 400$  разів підтверджує наведені вище припущення щодо виникнення напруженого стану при формуванні епоксидних матриць. Зокрема, на фрактограмі зламу

матриці, зшиті твердником ПЕПА (рис. 5, б), яскраво виражені тріщини глобулярного характеру хаотичного вигляду, тобто має місце крихкий характер руйнування матеріалу. Щодо матриці на основі твердника Telalit 410 (рис. 5, г, д), можна констатувати, що спостерігали менш хаотичний і менш розгалужений характер зламу, яскраво видно волокнисті лінії на поверхні зразків. Це характеризується, як було зазначено вище, значною в'язкістю матеріалу. Отже, можна стверджувати, що даний матеріал має менш напружений стан і, відповідно, меншу крихкість, порівняно з матрицею на основі твердника ПЕПА. На наш погляд, це дозволить використовувати розроблену матрицю для формування КМ, які будуть експлуатуватися в умовах роботи устаткування з динамічними і знакозмінними навантаженнями.

**Висновки.** На основі результатів експериментальних досліджень можна констатувати таке:

1. Встановлено оптимальну концентрацію твердника Telalit 410 в епоксидному зв'язувачі на основі олігомеру EHS-Ероху 525, що визначає фізико-механічні і теплофізичні властивості полімерної матриці. Доведено, що оптимальна концентрація твердника становить  $q = 8 \dots 10$  мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомера.

2. Експериментально встановлено, що оптимальна температура зшивання епоксидної матриці становить  $T = 433$  К. При цьому адгезійна міцність матриці при відриві становить  $\sigma_a = 34,4$  МПа, при зсуві  $\tau = 12,3$  МПа, залишкові напруження –  $\sigma_z = 3,2$  МПа, модуль пружності –  $E = 4,1$  ГПа, руйнівні напруження при згинанні –  $\sigma_{zr} = 49,3$  МПа, теплостійкість (за Мартенсом) –  $T = 319$  К, а термічний коефіцієнт лінійного розширення  $\alpha = 2,4 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup> (у діапазоні температур 303...393 К).

3. Доведено, що за однакового технологічного режиму формування значення фізико-механічних характеристик епоксидної матриці на основі зв'язувача CHS-Ероху 525 та твердника Telalit 410 є вищими, порівняно з аналогічними властивостями матриці на основі олігомеру ЕД-20 та твердника ПЕПА.

4. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що на спектрах епоксидних матриць помітні зміщення максимумів числових піків, що свідчить про різний ступінь хімічної взаємодії при гелеутворенні матриць. Крім того, на спектрі матриці на основі зв'язувача CHS-Ероху 525 та твердника Telalit 410 встановлено відсутність максимумів числових піків у діапазоні частот 1041,56...829,39 см<sup>-1</sup> і при частоті 3641,60 см<sup>-1</sup>. Це можна пояснити покращеною взаємодією епоксидного олігомеру CHS-Ероху 525 з твердником Telalit 410 порівняно з матрицею, сформованою на основі смоли ЕД-20 і твердника ПЕПА. Додатково ці положення підтверджено результатами фізико-механічних і теплофізичних досліджень.

5. Методом оптичної мікроскопії підтверджено, що матриця на основі епоксидної смоли і твердника Telalit 410 відзначається структурою, яка має менш напружений стан та відповідно меншу крихкість, порівняно з матрицею на основі епоксидного олігомера і твердника ПЕПА. Структура зламу матриці з твердником Telalit 410 має більш волокнисту структуру, що вказує на підвищену в'язкість матеріалу. Водночас на структурі зламу матриці з твердником ПЕПА яскраво виражені включення глобулярного характеру, що вказує на підвищену крихкість матеріалу. Виходячи з наведеного вище, можна стверджувати, що розроблену на основі епоксидного олігомеру CHS-Ероху 525 з твердником Telalit 410 матрицю доцільно використовувати для формування КМ, які будуть експлуатуватися в умовах роботи устаткування з динамічними і знакозмінними навантаженнями.

В майбутньому планується дослідити вплив вмісту і дисперсності наповнювачів різної фізичної природи на властивості епоксикомпозитів, сформованих на основі розробленого зв'язувача.

#### Список використаної літератури:

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология : учеб. пособие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др. ; под общ. ред. А.А. Берлина. – М. : Профессия, 2008. – 557 с.
2. Тхір І.Г. Фізико-хімія полімерів : навч. посібник / І.Г. Тхір, Т.В. Гуменецький. – Львів : Львівська політехніка, 2005. – 240 с.
3. Букетов А.В. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів / А.В. Букетов, П.Д. Стухляк, С.М. Кальба. – Тернопіль : Збруч, 2005. – 182 с.
4. Стухляк П.Д. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням / П.Д. Стухляк, А.В. Букетов. – Тернопіль : Збруч, 2009. – 237 с.
5. Стухляк П.Д. Епоксидно-діанові композити: технологія формування, фізико-механічні і теплофізичні властивості : монографія / П.Д. Стухляк, А.В. Букетов, О.І. Редько. – Тернопіль : Крок, 2011. – 165 с.
6. Корякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М.И. Корякина. – М. : Химия, 1988. – 272 с.

БРАЇЛО Микола Володимирович – аспірант кафедри технічної механіки, інженерної і комп'ютерної графіки Херсонської державної морської академії.

Наукові інтереси:

– полімерне матеріалознавство, механіка твердого деформованого тіла, тертя та зношування.

Тел.: (066)736–60–99.

E-mail: [mv-brailo@yandex.ru](mailto:mv-brailo@yandex.ru).

Стаття надійшла до редакції 08.05.2013

**Брайло М.В.** Дослідження впливу вмісту твердника і температури шивання на властивості епоксидних зв'язувачів

**Брайло Н.В.** Исследование влияния содержания отвердителя и температуры шивания на свойства эпоксидных связующих

**Brailo M.V.** Investigation of the influence of the content of the hardener and temperature crosslinking properties of epoxy resins.

УДК 667.64:678.026

**Исследование влияния содержания отвердителя и температуры шивания на свойства эпоксидных связующих / Н.В. Браило**

Исследовано оптимальную концентрацию отвердителя Telalit 410 в эпоксидном связующем на основе олигомера EHS-Эпоху 525, которая составляет  $q = 8...10$  мас.ч. на 100 мас.ч. эпоксидного олигомера и экспериментально установлено оптимальную температуру шивки эпоксидной матрицы –  $T = 433$  К. Полученные температурно-временные режимы формирования и содержание отвердителя позволяют создать матрицу с максимальными показателями физико-механических и теплофизических характеристик. При этом адгезионная прочность матрицы при отрыве составляет 34,4 МПа, при сдвиге 12,3 МПа, остаточные напряжения – 3,2 МПа, модуль упругости – 4,1 ГПа, разрушающее напряжения при изгибе – 49,3 МПа, теплостойкость (по Мартенсу) – 319 К, а термический коэффициент линейного расширения  $2,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (в диапазоне температур 303...393 К).

УДК 667.64:678.026

**Investigation of the influence of the content of the hardener and temperature crosslinking properties of epoxy resins / M.V. Brailo**

The optimal concentration of the curing agent Telalit 410 in epoxy binder based on oligomer EHS-Epoxy 525, which is  $q = 8...10$  parts for 100 parts epoxy oligomer and experimentally determined optimal temperature crosslinking epoxy matrix –  $T = 433$  K. The resulting temperature-time regimes forming and content of the hardener one can create a matrix with maximum indicators of physical, mechanical and thermophysical characteristics. In this case, the adhesive strength of the matrix by tearing of 34,4 MPa, shear 12,3 MPa, residual stresses – 3,2 MPa, modulus of elasticity – 4,1 GPa, flexural failure – 49,3 MPa, heat resistance of (by Martens) – 319 K and thermal expansion coefficient  $2,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (at 303...393 K).