

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРА 4,4-СУЛЬФОНИЛБИС  
(4,1-ФЕНИЛЕН)БИС(N,N-ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТА)  
НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ**

Букетов А.В., Сметанкин С.А.

*Херсонская государственная морская академия, г. Херсон, Украина*

**РЕЗЮМЕ**

В работе на первом этапе было проведено исследование влияния выбранных технологических режимов формирования свойств композитных материалов на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 и модификатора 4,4-сульфонилбис(4,1-фенилен)бис(N,N-диэтилдителиокарбамата). В результате анализа полученных данных выбран оптимальный режим введения модификатора в эпоксидную смолу и разработана технология формирования модифицированной эпоксидной матрицы. На втором этапе работы было проведено исследование влияния количества модификатора 4,4-сульфонилбис(4,1-фенилен)бис(N,N-диэтилдителиокарбамата) на адгезионные свойства модифицированной матрицы, взаимодействующей с алюминиевой основой марок Д16, АМг5 и стальной основой марки Ст 3. Установлено оптимальное содержание модификатора для формирования матрицы, обладающей улучшенной адгезионной прочностью к алюминиевой основе. Показано, что введение модификатора в эпоксидное связующее в количестве  $q = 1,50 \dots 1,75$  масс.ч. обеспечивает формирование материала, который отличается следующей адгезионной прочностью при отрыве:  $\sigma_a = 51,3 \dots 55,5$  МПа (основа из алюминия марки Д16),  $\sigma_a = 52,7 \dots 54,1$  МПа (основа из алюминия марки АМг5). Для формирования матрицы с оптимальными адгезионными свойствами к стальной основе марки Ст 3 необходимо в связующее вводить модификатор в количестве  $q = 1,50$  масс.ч. Такой материал отличается следующими свойствами: адгезионная прочность при отрыве –  $\sigma_a = 41,9$  МПа, адгезионная прочность при сдвиге  $\tau = 8,6$  МПа, остаточные напряжения –  $\sigma_{ост} = 2,2$  МПа.

**Ключевые слова:** эпоксидная матрица; модификатор; полимер; адгезионные свойства; остаточные напряжения

**MODIFIER 4,4-SULFONILBIS(4,1-PHENYLENE)BIS(N,N-  
DIETHYLDITHIOCARBAMATE) INFLUENCE ON ADHESIVE  
PROPERTIES OF EPOXY MATRIX**

Buketov A.V., Smetankin S.A.

*Kherson State Maritime Academy, Kherson, Ukraine*

**ABSTRACT**

On the first stage of the work the influence of selected technological modes of formation on the properties of composite materials based on epoxy-diane resin ED-20 and modifier 4,4-sulfonilbis(4,1-phenylene)bis(N,N-diethyldithiocarbamate) was investigated. As a result of analysis of the received data the optimal input mode of modifier into epoxy resin was selected and the forming technology of modified epoxy matrix was developed. On the second stage of the work the influence of amount of modifier 4,4-sulfonilbis(4,1-phenylene)bis(N,N-diethyldithiocarbamate) on adhesive properties of the modified matrix, which interacts

with the aluminum base D16 and AMg5 grades and also steel base St 3 was investigated. The optimal content of the modifier to form a matrix, having an improved adhesive strength relative to the aluminum base, was set. It is shown that the input of modifier in amount of  $q=1,50...1,75$  wt % into the epoxy binder ensures the formation of a material that differs with the following adhesive strength under tearing:  $\sigma_a=51,3...55,5$  MPa (base made of aluminum D16 grade),  $\sigma_a=52,7...54,1$  MPa (base made of aluminum AMg5 grade). To form the matrix with optimal adhesive properties relative to the steel base St 3 grade the modifier in amount of  $q=0,25$  wt % must be input into the binder. This material is characterized by the following properties: adhesive strength under tearing  $\sigma_a=41,9$  MPa, adhesive strength under shear  $\tau=8,6$  MPa, residual stresses  $\sigma_r=2,2$  MPa.

**Keywords:** epoxy matrix; modifier; polymer; adhesive properties; residual stresses

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее эффективных технологических путей повышения надежности работы деталей машин и механизмов является нанесение на рабочую поверхность изделий различных покрытий. Большой выбор материалов, используемых для создания покрытий, позволяет обеспечить заданные свойства материалов (или комплекс свойств) для любых деталей современного машиностроения. Обычные конструкционные материалы не всегда способны удовлетворить требования, предъявляемые к деталям машин и механизмов, работающих в экстремальных условиях эксплуатации. Конструкционные материалы повышенного качества, если и отвечают таким требованиям, могут оказаться слишком дорогими для их использования в массовом производстве.

В то же время, композиционные материалы (КМ) обладают комплексом свойств и особенностей, отличающихся от свойств традиционных конструкционных материалов (металлических сплавов), что в совокупности открывает широкие возможности, как для совершенствования существующих конструкций самого разнообразного назначения, так и для разработки новых композитов и технологических процессов.

В этом плане перспективным является формирование и применение композитов на основе эпоксидного связующего. Полимерные композиты, свойства которых улучшены за счет введения в полимер или олигомер наполнителя либо модификатора и сформированные при оптимальных температурно-временных режимах полимеризации широко используют в виде защитных покрытий. Известно [1,2], что такие материалы, по сравнению с традиционными металлами и сплавами, отличаются повышенными показателями адгезионной и когезионной прочности, незначительными остаточными напряжениями. Это, в свою очередь, обеспечивает не только повышение антикоррозионных свойств и износостойкости технологического оборудования, но и увеличивает его межремонтный ресурс эксплуатации и экономичность.

На сегодня широко и эффективно используют КМ на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 и отвердителя полиэтиленполиамина (ПЭПА) [3-6]. Предварительно установлено, что оптимальным содержанием отвердителя ПЭПА для отверждения ЭД-20 является следующее соотношение компонентов: 10 масс.ч. отвердителя на 100 масс.ч. эпоксидно-диановой смолы [5-7].

При разработке эпоксидных матриц для защитных покрытий большое значение, в первую очередь, имеет оптимизация их ингредиентов и исследование

механизма протекания физико-химических процессов сшивания при введении модификаторов и наполнителей различной природы [1]. Известно [8], что одним из перспективных направлений улучшения адгезионных, физико-механических и теплофизических свойств полимерных композиционных материалов является использование химически активных модификаторов. Содержание данных элементов в матрице улучшает не только свойства материалов, а увеличивает их экономичность за счет увеличения межремонтного периода эксплуатации. Перспективным в этом плане является использование модификатора 4,4-сульфонилбис(4,1-фенилен)бис(N,N-диэтилдитиокарбамата) (СФЭК). Последний содержит компоненты, которые активно взаимодействуют с эпоксидными олигомерами. Применение данного модификатора дает возможность не только изменить надмолекулярную структуру эпоксикомпозитного материала, но и улучшить его адгезионные, механические и теплофизические свойства [9,10].

Так же известно [7,11], что при формировании КМ особое внимание уделяют таким факторам как технологические режимы создания композитов и установление их оптимальных параметров. Поэтому, учитывая факторы технико-экономического анализа, на начальном этапе работы нами дополнительно было разработано несколько вариантов технологии введения модификатора в эпоксидный олигомер ЭД-20. Формировали композицию с использованием механического совмещения компонентов, а также гидродинамическим совмещением с помощью ультразвуковой обработки (УЗО) с целью дальнейшего получения опытным путем данных, показывающих наиболее оптимальный из выбранных вариантов. Таким образом, считали, что наиболее успешный вариант совмещения модификатора с эпоксидным олигомером ЭД-20 позволит создать КМ с необходимым комплексом свойств. Кроме этого, важным с технологической точки зрения является использование наиболее простого, наименее трудоемкого и в то же время эффективного метода введения модификатора в полимерное связующее.

Цель работы – установить оптимальные технологические режимы совмещения модификатора 4,4-сульфонилбис(4,1-фенилен)бис(N,N-диэтилдитиокарбамата) с эпоксидным олигомером, а также исследовать влияние природы и количества модификатора на адгезионные свойства эпоксидной матрицы для формирования покрытий с повышенными эксплуатационными характеристиками.

## 1. ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КМ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходя из приведенного выше, в качестве основного компонента матрицы выбран эпоксидный диановый олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84). Как модификатор использован 4,4-сульфонилбис(4,1-фенилен)бис(N,N-диэтилдитиокарбамат), характеризующийся реакционной способностью к взаимодействию с молекулами эпоксидного олигомера благодаря значительному количеству активных групп [5]. Модификатор вводили в количестве от 0,10 до 2,00 масс.ч. на 100 масс.ч. эпоксидного олигомера ЭД-20 (здесь и далее по тексту масс.ч. приводят на 100 масс.ч. эпоксидного олигомера ЭД-20). Общая химическая формула эпоксидного дианового олигомера марки ЭД-20 показана на (рис.1). Формула модификатора 4,4-сульфонилбис(4,1-фенилен)бис(N,N-диэтилдитиокарбамата) имеет вид:  $C_{22}H_{28}N_2O_2S_5$  (рис.2).

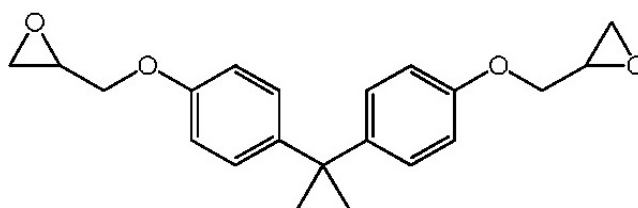


Рис.1. Структурная формула эпоксидного дианового олигомера ЭД-20.

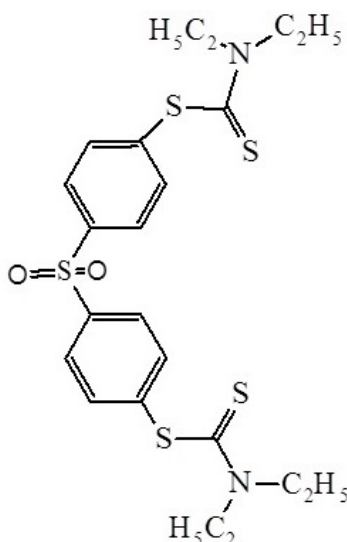


Рис.2. Структурная формула модификатора 4,4-сульфонилбис(4,1-фенилен)бис(N,N-диэтилдитиокарбамата).

Для сшивания эпоксидных композиций использован отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ 6-05-241-202-78) (рис.3), который позволяет отверждать материалы при комнатных температурах. Известно, что ПЭПА является низкомолекулярным полимером, который состоит из следующих мономерных единиц:  $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-]_n$  [2,3]. Отвердитель вводили в композицию в количестве 10 масс.ч. на 100 масс.ч. эпоксидного олигомера ЭД-20. Характеристики эпоксидного дианового олигомера, модификатора и отвердителя приведены в табл.1.

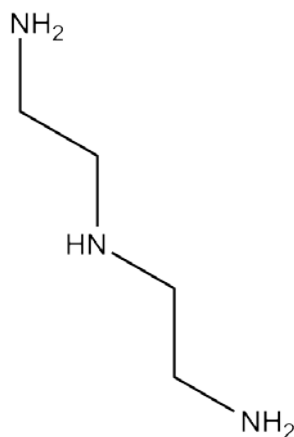


Рис.3. Структурная формула отвердителя ПЭПА.

Таблица 1.

Характеристики компонентов эпоксидного связующего.

Характеристики	Эпоксидный олигомер ЭД-20	Модификатор СФЭК	Отвердитель ПЕПА
Молекулярная масса	340	512,8	215...258
Содержание эпоксидных групп, %	20,0...22,5	–	–
Содержание гидроксильных групп, %	1,25	–	–
Содержание водорода, % (H)	–	5,50	–
Содержание азота, % (N)	–	5,46	19,5...22,0
Содержание углерода, % (C)	–	51,53	–
Содержание кислорода, % (O)	–	6,24	–
Содержание серы, % (S)	–	31,26	–
Вязкость, $\eta$ , Па·с	13...20	–	0,9
Плотность, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	1,160	6,077	1,050

Эпоксидный КМ формировали по следующей технологии: предварительное дозирование эпоксидной диановой смолы ЭД-20, подогрев смолы до температуры  $T=353\pm 2\text{K}$  и ее выдержка при данной температуре в течение времени  $\tau=20\pm 0,1$  мин; дозирование модификатора и дальнейшее введение его в эпоксидный олигомер. На начальном этапе образцы готовили двумя способами с учетом консистенции формуемой массы с целью выбора оптимального технологического регламента. Суть первого способа состоит в гидродинамическом совмещении с помощью УЗО олигомера ЭД-20 с модификатором СФЭК до получения однородной смеси и последующего полного растворения добавки в течение времени  $\tau=1,5\pm 0,1$  мин при температуре  $T=353...373\text{K}$ . При втором способе применяли механическое совмещение выше указанных ингредиентов в композиции в течение времени  $\tau=(1,5...2,0)\pm 0,1$  мин при аналогичных температурных режимах. Далее проводили охлаждение композиции до комнатной температуры в течение времени  $\tau=60\pm 5$  мин, введение отвердителя ПЕПА и перемешивание композиции в течение времени  $\tau=5\pm 0,1$  мин. В дальнейшем формировали КМ по экспериментально установленным режимам: формирование образцов и их выдерживание в течение времени  $\tau=12,0\pm 0,1$  ч при температуре  $T=293\pm 2\text{K}$ , нагрев со скоростью  $v=3$  К/мин до температуры  $T=393\pm 2\text{K}$ , выдерживание КМ в течение времени  $\tau=2,0\pm 0,05$  ч, медленное охлаждение до температуры  $T=293\pm 2$  К. С целью стабилизации структурных процессов в КМ образцы выдерживали в течение времени  $\tau=24$  ч на воздухе при температуре  $T=293\pm 2$  К с последующим проведением экспериментальных испытаний.

В работе исследовали следующие свойства КМ: адгезионная прочность при отрыве и сдвиге, остаточные напряжения.

Адгезионную прочность матрицы к металлической основе исследовали, измеряя разрушающее напряжение («метод грибков») при равномерном отрыве

пары склеенных образцов согласно ГОСТ 14760-69 (рис.4). Диаметр рабочей части образцов из стали (марка Ст 3) и алюминиевых сплавов (марки Д16 и АМг5) при отрыве составлял  $d=25$  мм. Исследование адгезионной прочности при сдвиге (рис.5) проводили согласно ГОСТ 14759-69, аналогично измеряя силу отрыва клеевых соединений стальных образцов на автоматизированной разрывной машине УМ-5 при скорости нагружения  $v=10$  Н/с. Следует отметить, что площадь склеивания образцов при отрыве и сдвиге была одинаковой.

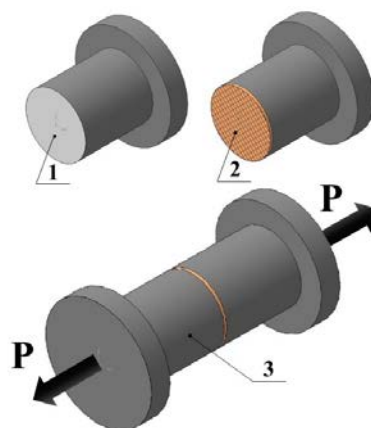


Рис.4. Схема формирования образцов для исследования адгезионной прочности композитов на отрыв: 1 – поверхность образца после его зачистки (с целью снятия оксидной пленки) и обезжиривания; 2 – поверхность образца после нанесения равномерного клеевого слоя; 3 – склеенные образцы, подвергающиеся приложенной в перпендикулярном плоскости контакта поверхностей направлению разрушающей нагрузке.

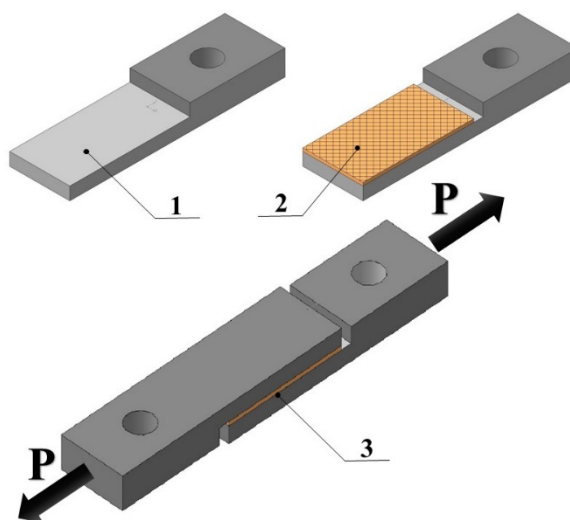


Рис.5. Схема формирования образцов для исследования адгезионной прочности композитов на сдвиг: 1 – поверхность образца после его зачистки (с целью снятия оксидной пленки) и обезжиривания; 2 – поверхность образца после нанесения равномерного клеевого слоя; 3 – склеенные образцы, подвергающиеся приложенной в перпендикулярном плоскости контакта поверхностей направлению разрушающей нагрузке.

Остаточные напряжения в матрице определяли консольным методом [12]. Покрытие толщиной  $\delta=0,3\text{...}0,8$  мм формировали на стальной основе. Параметры основы: общая длина  $l=100$  мм; рабочая длина  $l_0=80$  мм; толщина  $\delta=0,3$  мм.

В процессе сшивания на границе раздела фаз «защитное покрытие – металлическая основа» образуются физические и химические связи, что приводит к возникновению остаточных напряжений растяжения. В результате в процессе сшивания олигомера наблюдали отклонения консоли (в виде основы с покрытием), абсолютное значение которого ( $H$ ) определяли в конце исследования (после полимеризации материалов) (рис.6).

Отклонение значений при исследованиях адгезионных свойств материалов составляло 4...6% от номинального.

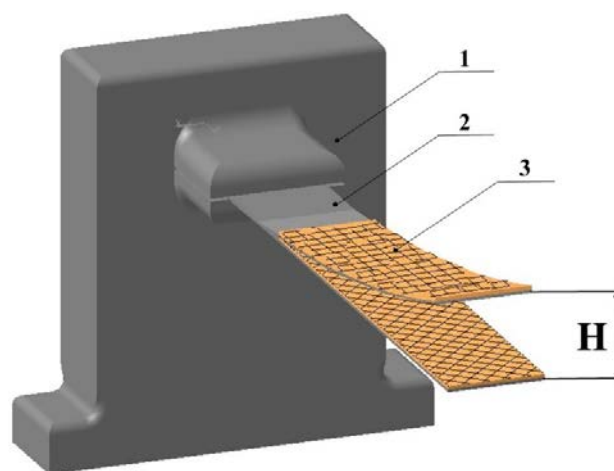


Рис.6. Схема формирования образцов для исследования остаточных напряжений в покрытиях: 1 – несущая опора; 2 – основа; 3 – защитное покрытие.

## 2. АДГЕЗИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ К СПЛАВАМ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

### 2.1. Влияние технологии формирования на адгезионные свойства и остаточные напряжения исходной и модифицированной эпоксидной матрицы.

Для определения оптимального варианта технологии введения модификатора 4,4-сульфонилбис(4,1-фенилен)бис(N,N-диэтилдитиокарбамата) в эпоксидный олигомер ЭД-20 на начальном этапе проводили исследование адгезионной прочности при отрыве ( $\sigma_a$ ), сдвиге ( $\tau$ ) и остаточных напряжений ( $\sigma_{ост}$ ) в исходной (контрольный образец) и модифицированной эпоксидной матрице с добавкой СФЭК в количестве  $q=0,10$  масс.ч.

Экспериментально установлено (рис.7), что адгезионная прочность при отрыве исходной эпоксидной матрицы к основе из алюминиевого сплава марки Д16 составляет  $\sigma_a=32,1$  МПа. Введение в эпоксидный олигомер модификатора СФЭК при незначительном количестве ( $q=0,10$  масс.ч.) приводит к заметному увеличению показателей адгезионной прочности при отрыве. Показано (рис.7), что гидродинамическое совмещение компонентов (с использованием УЗО) приводит к формированию материала, который имеет адгезионную прочность к основе из алюминиевого сплава марки Д16  $\sigma_a=43,1$  МПа. При этом введение

модификатора в эпоксидный олигомер в том же количестве и формирование материала путем механического совмещения компонентов приводит к увеличению адгезионной прочности при отрыве от  $\sigma_a=32,1$  МПа (для исходной эпоксидной матрицы) до  $\sigma_a=35,1$  МПа.

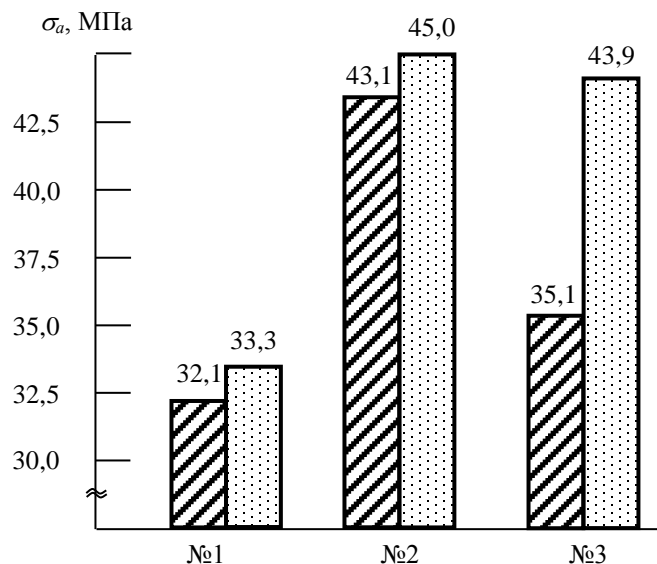




Рис.7. Адгезионная прочность исходной и модифицированной эпоксидных матриц: 1 – исходная матрица (контрольный образец); 2 – модифицированная матрица, сформированная гидродинамическим совмещением компонентов вследствие УЗО (количество модификатора  $q=0,1$  масс.ч.); 3 – модифицированная матрица, сформированная механическим совмещением компонентов (количество модификатора  $q=0,1$  масс.ч.).  – основа из алюминиевого сплава марки Д16;  – основа из алюминиевого сплава марки АМг5.

Можно констатировать, что существенное увеличение адгезионной прочности матрицы наблюдали в результате воздействия двух факторов: введения модификатора и гидродинамического совмещения компонентов вследствие УЗО. При этом стоит заметить, что образцы №1 (исходная матрица) и №2 (модифицированная матрица) (рис.7) обрабатывали ультразвуком. Исходя из того, что адгезионная прочность модифицированного образца возрастает от  $\sigma_a=32,1$  МПа до  $\sigma_a=43,1$  МПа можно утверждать о существенном вкладе модификатора в увеличение прочности материала к основе из алюминиевого сплава. С другой стороны, наличие СФЭК при том же количестве в образце №3, который формировали путем механического совмещения компонентов, не приводит к существенному увеличению показателей адгезионной прочности (разница между показателями составляет  $\Delta\sigma_a=3,0$  МПа). Это свидетельствует о существенном влиянии гидродинамического совмещения компонентов с помощью УЗО при формировании материалов на показатели их адгезионной прочности. Исходя из полученных результатов можно констатировать, что при формировании модифицированных эпоксидных материалов с повышенными показателями адгезионной прочности необходимо учитывать влияние двух факторов – наличие активного модификатора (с одной стороны) и УЗО композиции до полного растворения добавки (с другой стороны). Доказано,



что лишь влияние обоих факторов в комплексе обеспечивает синергетический эффект улучшения адгезионных свойств эпоксидных материалов.

Похожие результаты наблюдали при анализе результатов исследования адгезионной прочности исходной и модифицированной эпоксидных матриц к основе из алюминиевого сплава марки АМг5. Установлено (рис.7), что адгезионная прочность при отрыве исходной эпоксидной матрицы к основе из сплава марки АМг5 составляет  $\sigma_a=33,3$  МПа. Введение в эпоксидный олигомер модификатора СФЭК в количестве  $q=0,1$  масс.ч. путем гидродинамического совмещения компонентов (с использованием УЗО) приводит к увеличению показателей адгезионной прочности при отрыве КМ до  $\sigma_a=45,0$  МПа. При этом введение модификатора в эпоксидный олигомер в том же количестве и формирование материала путем механического совмещения компонентов приводит к увеличению адгезионной прочности при отрыве от  $\sigma_a=33,3$  МПа (для исходной эпоксидной матрицы) до  $\sigma_a=43,9$  МПа. Следует заметить, что в данном случае (при использовании основы из алюминиевого сплава марки АМг5) существенное значение при увеличении адгезионной прочности КМ имеет наличие модификатора, поскольку разница в показателях  $\sigma_a$  для образцов №2 и №3 не существенна (рис.7). Наоборот, гидродинамическое совмещение компонентов с помощью УЗО не оказывает существенного влияния на увеличение адгезионной прочности КМ. Можно утверждать о различных механизмах протекания физико-химических процессов полимеризации композиции в системах «основа из алюминиевого сплава марки Д16 – модифицированная матрица» и «основа из алюминиевого сплава марки АМг5 – модифицированная матрица». Возможно, здесь на адгезионную прочность влияние оказывает также и активность поверхности основы, о чем более детально будет описано ниже. Подтверждением данной гипотезе является сравнительный анализ результатов эксперимента, в результате чего можно утверждать, что адгезионная прочность исходной и модифицированной матриц независимо от способа формирования образцов во всех случаях выше к основе из алюминиевого сплава марки АМг5 по сравнению с прочностью к основе из алюминиевого сплава марки Д16.

Ранее установлены [5] показатели свойств исходной (не модифицированной, но обработанной ультразвуком) эпоксидной матрицы при приведенных выше режимах сшивания (основа – сталь Ст 3): адгезионная прочность при отрыве –  $\sigma_a=24,8$  МПа, адгезионная прочность при сдвиге  $\tau=9,0$  МПа, остаточные напряжения  $\sigma_{ост}=1,4$  МПа. Введение в эпоксидный олигомер модификатора СФЭК в количестве  $q=0,1$  масс.ч. путем гидродинамического совмещения компонентов (с использованием УЗО) приводит к увеличению показателей адгезионной прочности при отрыве КМ до  $\sigma_a=34,9$  МПа (см. рис.8). При этом введение модификатора в эпоксидный олигомер в том же количестве и формирование материала путем механического совмещения компонентов приводит к увеличению адгезионной прочности при отрыве от  $\sigma_a=24,8$  МПа (для исходной эпоксидной матрицы) до  $\sigma_a=26,5$  МПа. Полученные данные в основном коррелируют с описанными выше результатами исследований и позволяют утверждать, что для повышения адгезионной прочности модифицированных материалов к стальной основе в эпоксидное связующее необходимо вводить активную добавку с последующей обработкой композиции УЗО. Следует заметить, что модифицированная матрица с одинаковым количеством добавки СФЭК и при тех же режимах формирования существенно отличается

адгезионными свойствами к стальной основе и основе из алюминиевых сплавов. Показано (рис.7, рис.8), что вследствие гидродинамического совмещения компонентов с помощью УЗО формируется модифицированный (количество модификатора  $q=0,10$  масс.ч.) композит, который обладает следующими свойствами к различным основам (в порядке убывания): к основе из алюминиевого сплава марки АМг5  $\sigma_a=45,0$  МПа, к основе из алюминиевого сплава марки Д16  $\sigma_a=43,1$  МПа, к стальной основе марки Ст 3  $\sigma_a=34,9$  МПа. Как было показано выше, адгезионная прочность КМ существенно зависит, кроме природы ингредиентов и технологии формирования материалов, еще и от природы и активности основы.

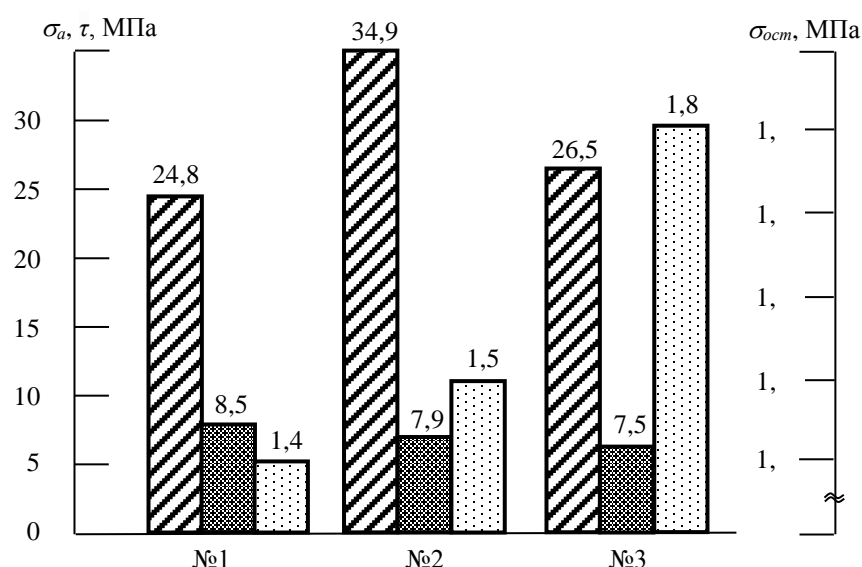


Рис.8. Адгезионная прочность исходной и модифицированной эпоксидных матриц (основа из стали Ст 3): 1 – исходная матрица (контрольный образец); 2 – модифицированная матрица, сформированная гидродинамическим совмещением компонентов вследствие УЗО (количество модификатора  $q=0,1$  масс.ч.); 3 – модифицированная матрица, сформированная механическим совмещением компонентов (количество модификатора  $q=0,1$  масс.ч.). – адгезионная прочность при отрыве,  $\sigma_a$ , МПа; – адгезионная прочность при сдвиге,  $\tau$ , МПа; – остаточные напряжения,  $\sigma_{ост}$ , МПа.

Анализ результатов исследования адгезионной прочности при сдвиге ( $\tau$ ) исходной и модифицированной матрицы к стальной основе показывает, что технология формирования компонентов на данный показатель влияет не существенно. Установлено (рис.8), что показатели адгезионной прочности при сдвиге для модифицированной эпоксидной матрицы, сформированной путем гидродинамического совмещения компонентов, составляет  $\tau=7,9$  МПа, а для матрицы, сформированной механическим совмещением компонентов,  $\tau=7,5$  МПа. Наибольшую адгезионную прочность при сдвиге наблюдали для исходной матрицы  $\tau=8,5$  МПа. Следует заметить, что различия в полученных значениях адгезионной прочности находятся в диапазоне ошибки эксперимента. Поэтому можно сделать вывод, что введение модификатора в эпоксидное связующее на показатели адгезионной прочности при сдвиге КМ существенно не влияет.

Результаты исследования остаточных напряжений показывают, что наименьшими показателями отличается исходная эпоксидная матрица, для которой  $\sigma_{ост}=1,4$  МПа (рис.8). Введение модификатора с последующим гидродинамическим совмещением компонентов с помощью УЗО позволяет получить материал с почти аналогичными остаточными напряжениями –  $\sigma_{ост}=1,5$  МПа. Полученные результаты очень важны с точки зрения надежности функционирования покрытия в критических условиях. Известно [1-3], что остаточные напряжения являются следствием формирования систем с кинетически и термодинамически нестабильным состоянием. Это, в свою очередь, приводит к быстрому старению материалов. Исходя из анализа полученных результатов в комплексе, когда после введения модификатора и гидродинамического совмещения компонентов существенно возрастают показатели адгезионной прочности КМ при отрыве, а остаточные напряжения почти не изменяются можно говорить о перспективности дальнейшего использования активной добавки. Кроме этого, показано (рис.8), что модифицированная матрица, сформированная с применением механического способа совмещения компонентов, отличается наибольшими остаточными напряжениями  $\sigma_{ост}=1,8$  МПа. Это так же коррелирует с вышеописанными показателями адгезионной прочности при отрыве и сдвиге.

Следовательно, считали, что повышение адгезионных характеристик на отрыв и незначительное понижение адгезионных характеристик на сдвиг, а также не существенное повышение остаточных напряжений указывает на активное участие модификатора в физико-химических процессах структурообразования эпоксидной матрицы. В свою очередь, анализ адгезионных характеристик модифицированных матриц с одинаковым содержанием наполнителя ( $q=0,10$  масс.ч.), однако, сформированных по разным технологиям, наглядно показал преимущества гидродинамического совмещения при помощи УЗО перед механическим. Это обусловлено следующими факторами.

Технология формирования модифицированной матрицы с помощью УЗО включает улучшенное гидродинамическое совмещение ее компонентов благодаря воздействию на композицию колебаний с частотой  $f=18-25$  кГц вызывающих вторичные эффекты кавитации. Перемещаясь с потоком в область с более высоким давлением во время полупериода сжатия кавитационные пузырьки схлопываются, излучая при этом кинетическую энергию в виде гидродинамической ударной волны, что значительно повышает эффективность процессов перемешивания, растворения и диспергирования твёрдой фазы (модификатора). Это привело к равномерному распределению добавки, обеспечивая максимальную площадь фактического контакта между частицами модификатора и активными центрами макромолекул эпоксидной матрицы. Как следствие – увеличивается скорость протекания физико-химических процессов полимеризации при структурообразовании эпоксидной матрицы. При этом активируются к взаимодействию сегменты макромолекул диановой смолы, что на начальном этапе во время физической сшивки обеспечивает упорядоченность структуры. Так же известно, что кавитационные процессы обеспечивают активацию макромолекул эпоксидного олигомера и образуют свободные радикалы [7]. Последние, по сравнению с исходными макромолекулами, являются более мобильными к межфазному взаимодействию при сшивании композитов. Такие процессы, в свою очередь, обеспечивают повышение гель-фракции

матрицы, соответственно улучшается ее адгезионная и когезионная прочность [1,7,13].

Однако следует заметить, что в процессе гидродинамического совмещения компонентов при помощи УЗО с одной стороны достигается более равномерное распределение модификатора, а с другой – разрушаются углеродные агломераты добавки, которые могут образовывать токопроводящие пути в объеме материала, что понижает его электропроводность.

Напротив, технология формирования модифицированной матрицы механическим перемешиванием имеет несколько отличную динамику формирования композиции. Известно, что данный метод имеет все признаки промежуточного потока. Последний является смесью турбулентного и ламинарного потока. Следовательно, ближе к центру поток турбулентный, а значит имеющий достаточную гидродинамическую интенсивность воздействия на консистенцию, что обеспечивает хорошее перемешивание, растворение и диспергирование твердой фазы модификатора. Однако, ближе к краям, потоки переходят в ламинарный режим. Сам переход порождает обратный эффект к турбулентности, называемый кавитацией. Очевидно, в этом режиме в эпоксидной смоле разрываются межмолекулярные связи и образуются заполненные воздухом внутренние полости. Таким образом, в одном случае воздушные пузырьки, попадая в турбулентный поток с областью низкого давления, схлопываются, высвобождая кинетическую энергию для гидродинамического удара, в другом – остаются в ламинарном потоке, что упреждает их схлопывание. Это препятствует интенсивному перемешиванию и последующему диспергированию модификатора в эпоксидной смоле, а также оставляет воздушные полости, которые в сшитом КМ приводят к значительному уменьшению адгезионных и физико-механических свойств материалов. Рассмотренные потоки имеют совершенно разные показатели потерь энергии, что ведет к неравномерному размешиванию и растворению модификатора, а также к понижению скорости и градиенту протекания физико-химических процессов при структурообразовании материалов.

## **2.2. Определение оптимального количества модификатора при формировании эпоксидной матрицы путем гидродинамического совмещения компонентов с помощью ультразвуковой обработки.**

Для определения оптимального содержания модификатора СФЭК в эпоксидной матрице на втором этапе эксперимента проводили исследования адгезионной прочности при отрыве ( $\sigma_a$ ), сдвиге ( $\tau$ ) и остаточных напряжений ( $\sigma_{ост}$ ). В процессе эксперимента формировали гомогенную композицию по вышеописанному оптимальному технологическому режиму. При этом проводили гидродинамическое совмещение олигомера ЭД-20 с модификатором СФЭК при помощи УЗО.

На первом этапе исследований было установлено, что адгезионная прочность не модифицированной матрицы при отрыве от основы из алюминиевого сплава марки Д16 при приведенных выше режимах сшивания составляет  $\sigma_a=32,1$  МПа, адгезионная прочность матрицы при отрыве от основы из алюминиевого сплава марки АМг5 составляет  $\sigma_a=33,3$  МПа (рис.9). Введение в эпоксидный олигомер модификатора СФЭК в количестве  $q=0,10...1,50$  масс.ч. приводит к монотонному увеличению показателей адгезионной прочности при отрыве как от основы из алюминиевого сплава марки Д16 до  $\sigma_a=43,1...51,3$  МПа, так и от основы из алюминиевого сплава марки АМг5 до  $\sigma_a=45,1...52,7$  МПа

(рис.9, кривая 1 и кривая 2). Далее введение модификатора в количестве  $q=1,75$  масс.ч. приводит к появлению максимума на кривых зависимости адгезионной прочности при отрыве ( $\sigma_a$ ) от количества модификатора СФЭК и вида основы. Максимальное значение адгезионной прочности при отрыве КМ от основы из алюминиевого сплава марки Д16 составляет  $\sigma_a=55,5$  МПа, при отрыве от основы из алюминиевого сплава марки АМг5  $\sigma_a=54,1$  МПа. Следует отметить, что оба пика абсолютно коррелируют, причем максимальные значения адгезионной прочности КМ к двум исследуемым основам почти не отличаются.

В дальнейшем введение СФЭК в количестве  $q=2,00$  масс.ч. приводит к резкому снижению показателей адгезионной прочности при отрыве как к основе из алюминиевого сплава марки Д16 (до  $\sigma_a=43,1$  МПа), так и к основе из алюминиевого сплава марки АМг5 (до  $\sigma_a=49,3$  МПа). Следует подчеркнуть, что наполнение модификатором эпоксидного связующего в количестве  $q=2,00$  масс.ч. и более для формирования адгезива, взаимодействующего с основами

из алюминиевого сплава марок Д16 и АМг5 (рис.9), приводит к значительному снижению показателей адгезионной прочности, что исключает использование модификатора в таких количествах по технологическим и экономическим соображениям.

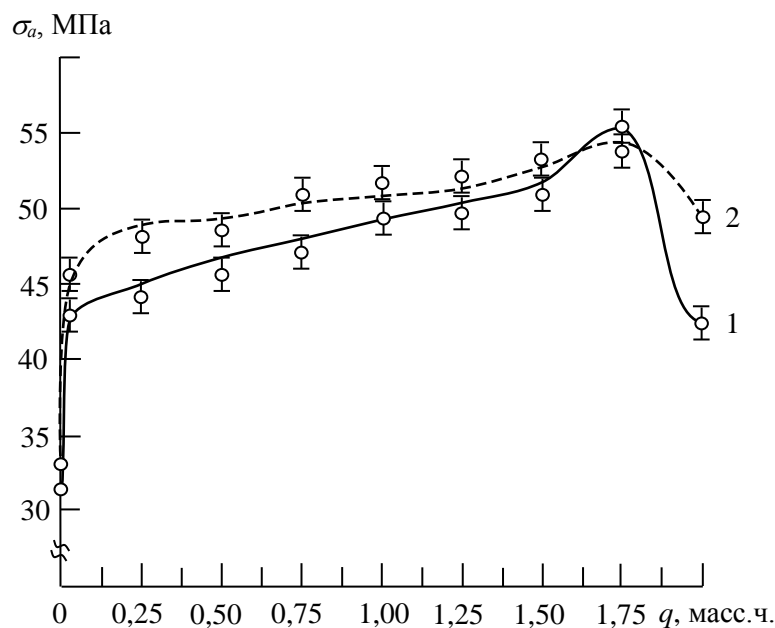


Рис.9. Зависимость адгезионной прочности при отрыве ( $\sigma_a$ ) от количества модификатора СФЭК и вида основы: 1 – адгезионная прочность при отрыве КМ от основы из алюминиевого сплава марки Д16; 2 – адгезионная прочность при отрыве от основы из алюминиевого сплава марки АМг5.

Химический состав модификатора (табл.1), а также сплавов (табл.2, табл.3) из которых были изготовлены образцы для испытаний (рис.4, рис.5), по нашему мнению, непосредственно повлиял на значения адгезионной прочности КМ при отрыве и сдвиге. Показано (табл.1), что среди широкого спектра химических элементов модификатор содержит наибольшее количество в процентном соотношении углерода (С) – 51,53% и серы (S) – 31,26%. Известно [3], что атом углерода имеет электронную оболочку  $s^2 p^2$ . Такая оболочка обеспечивает

довольно устойчивые связи, когда соседние атомы образуют пяти- и шестиугольники, из которых формируются кластеры углерода. Следует подчеркнуть, что в полимерных композитах кластеры углерода, соединяясь друг с другом за счёт слабых физических (силы Ван-дер-Ваальса) и химических (в результате действия электростатических сил) связей, образуют более сильные углеродные связи, которые значительно влияют на электропроводность КМ, а также образуют трехмерную структурную сетку в полимере.

Таблица 2.

Химический состав сплава Д16 (%).

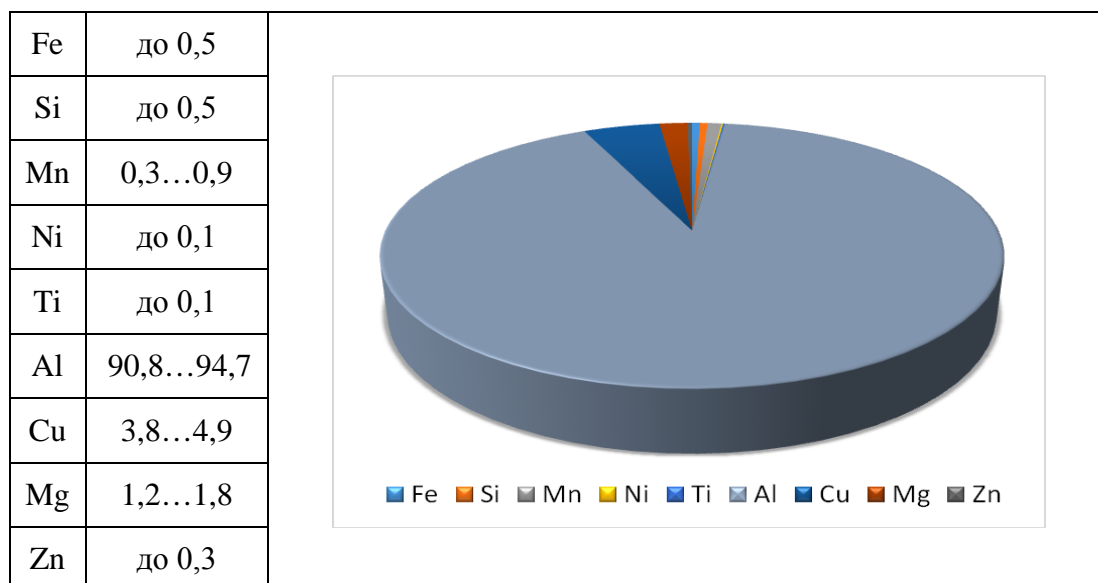
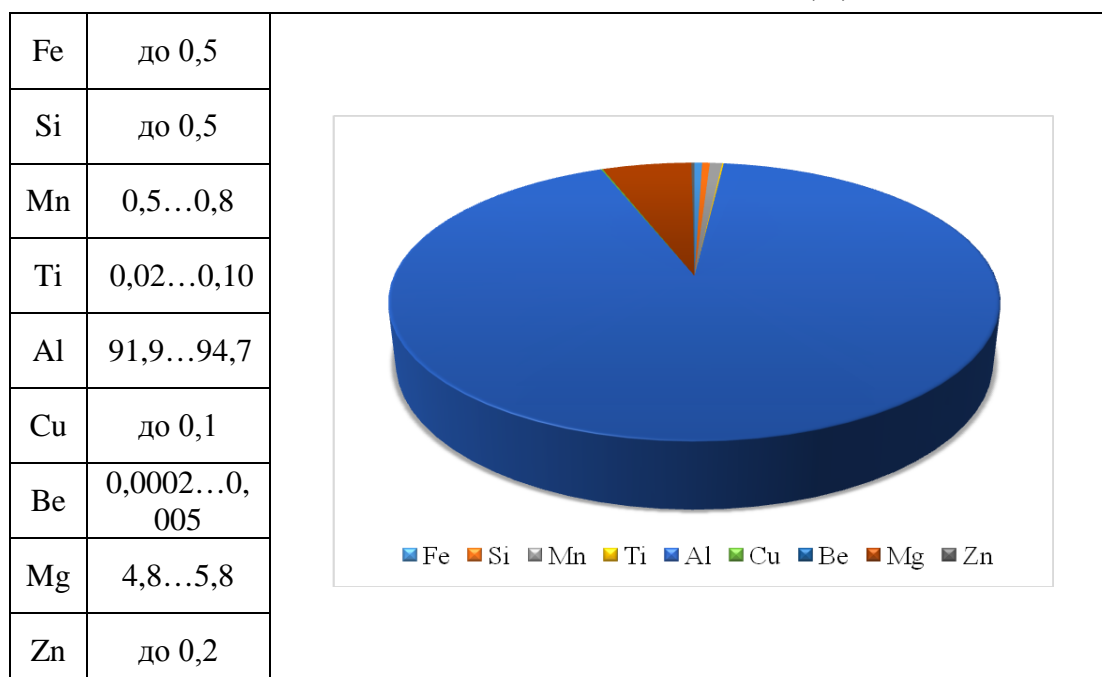


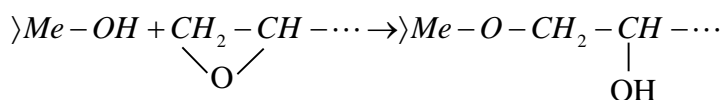
Таблица 3.

Химический состав сплава АМг5 (%).

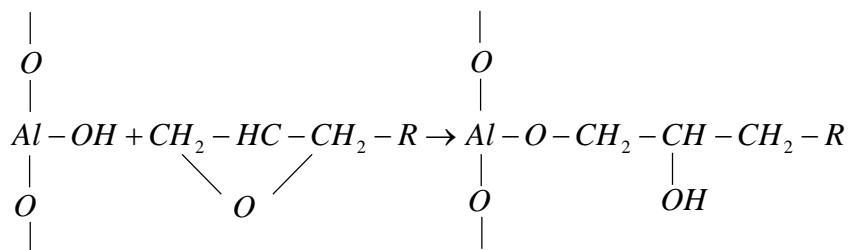


Сера, вследствие высокой способности ее атомов соединяться друг с другом с образованием кольцевых или цепных молекул, имеет большое число различных аллотропных модификаций. Таким образом положительный эффект модификатора, очевидно, связан с наличием устойчивых ковалентных связей углерода и возможностью взаимодействия его с серой и другими химическими элементами, присутствующими в модификаторе (табл.1) в незначительном процентном соотношении. При этом образуются углеродно-сульфидные связи с последующим сшиванием цепей. К тому же, взаимодействие серы с другими малочисленными элементами, находящимися в модификаторе, обеспечивает образование полярных связей, которые отличаются дипольным моментом.

На основании вышеописанного можно заключить, что в процессе химических реакций компонентов модификатора с эпоксидной матрицей и дальнейшем протекании физико-химических процессов на границе раздела фаз «модифицированная матрица – металлическая основа» образуются сульфиды и полисульфиды. Так же следует подчеркнуть, что сульфиды *sp*-элементов имеют смешанную ионно-ковалентную химическую связь: ковалентную между модифицированными функциональными группами эпоксидного связующего, ионную между атомами модифицированной матрицы и атомами металлов, а также окисной пленки образующейся на поверхности субстрата. Отметим, что между поверхностью металла, покрытой окисной пленкой, и функциональными группами полимеров могут возникать различные химические связи. Эпоксидные смолы с поверхностью металла реагируют по схеме



Следует заметить, что окисная пленка на таком металле, как алюминий, очень прочная, имеет небольшую толщину, отличается хорошими защитными свойствами и сцепляемостью с металлом. Поэтому считали, что наряду с образованием сульфидов, немаловажную роль в механизме адгезионной системы играют эпоксидные и особенно гидроксильные группы макромолекул связующего, ставшие более полярными и соответственно реакционноспособными из-за влияния введенного в эпоксидную матрицу модификатора [14,15]



что также предположительно приводит к возникновению на границе «полимер – окисная пленка металла» ионных связей.

С понижением ионизационного потенциала металлов увеличивается способность атомов модифицированной матрицы к образованию друг с другом ковалентно связанных группировок и соответственно – способность металлов образовывать большое число полисульфидных фаз [16-18].

Отметим, что число сульфидов каждого элемента и их химическая прочность определяется типом *sp*-электронной конфигурации изолированных атомов, способностью *s*-электронов к *s*→*p*-переходам, энергетическим уровнем

*sp*-электронов, а также возможностью образования в соединениях с серой стабильных электронных конфигураций. С понижением энергетического состояния *sp*-электронов и повышением вероятности *s*→*p*-переходов число сульфидов каждого элемента этой группы увеличивается. Наибольшее число сульфидов образуют элементы с электронной конфигурацией  $s^2p^1$  (бор, алюминий галлий, индий таллий). Сульфиды этих элементов имеют также наибольшее число кристаллических модификаций [16-18]. Следовательно, повышение адгезионных характеристик на границе раздела фаз «основа из алюминиевого сплава марки Д16 – модифицированная матрица» и «основа из алюминиевого сплава марки АМг5 – модифицированная матрица» можно объяснить образованием на отдельных участках цепи макромолекул с активными центрами, расположенными мозаично в виде карбида алюминия (алюмокарбида) и сульфидов алюминия ( $Al_2S_3$ ), которые являются электроотрицательными элементами.

Электроотрицательность является характеристикой атомов как участников химической связи, т.е. объединенных в молекулы или другие соединения. Чем больше электроотрицательность элемента, тем больше его способность притягивать электроны. Поскольку, в нашем случае ионная связь образуется между типичным металлом и неметаллом, следует рассматривать данное явление в виде притяжения ионов как разноименно заряженных тел. Предполагаем, что в процессе технологии формирования, а именно, выдержки образцов с целью ускорения отверждения адгезива, при температуре  $+393\pm 2K$  в течение двух часов и последующим медленным охлаждением произошли следующие физические явления. В процессе нагревания образцов свободные атомы в кристаллической решетке основы начали ускоренное хаотическое движение в объеме материала. Это, по-нашему мнению, привело к увеличению взаимодействия свободных электронов металла с модифицированной матрицей и сульфидами, образовавшимися на границе раздела фаз «металл-адгезив». Некоторые свободные электроны на границе раздела фаз частично сместились к более электроотрицательным элементам модифицированных молекул матрицы, за счет действия дополнительного электростатического притяжения противоположных зарядов в ионных соединениях. Это в целом повысило энергию межфазной связи и привело к дополнительной поляризации системы «основа-адгезив». Соответственно, увеличилось количество межатомных связей, как ковалентных, так и ионных, что существенно повышает адгезионную прочность системы, «металл-модифицированный полимер».

Это согласуется с полученными результатами исследований адгезионной прочности модифицированной матрицы к основам из алюминиевых сплавов разной природы. Разницу в показателях адгезионной прочности при отрыве КМ к основе из алюминиевых сплавов марки Д16 и АМг5 можно объяснить, обратив внимание на их химические составы (табл.2 и табл.3). Как известно [5,19], даже незначительный процент того или иного химического элемента может в достаточной мере повлиять на структуру полученного сплава. Добавки, вводимые в алюминий при производстве сплавов, значительно повышают прочность металла, но понижают его пластичность, электро- и теплопроводность. Это связано с деформацией кристаллической решетки алюминия (как основа) за счет введения примесей (в нашем случае атомов меди и магния), в следствии чего изменяется количество свободных электронов металлической основы в целом. При этом примеси кальция, натрия и других элементов, присутствующих



в техническом алюминии в незначительных количествах, практически не оказывают влияния на его свойства [18]. Известно, (табл.2), что сплав марки Д16 имеет в своем составе следующие легирующие элементы, такие как: 3,8...4,9% меди (Cu) – элемента одиннадцатой группы четвертого периода периодической системы химических элементов, у которого кубическая гранцентрированная структура кристаллической решетки обладает электроотрицательностью в 1,90 по шкале Полинга и энергией ионизации первого электрона 745,0 кДж/моль, а также магния в количестве 1,2...1,8%. Сплав марки АМг5 (табл.3) имеет в своем составе 4,8...5,8% магния (Mg) – элемента второй группы третьего периода периодической системы химических элементов, у которого гексагональная структура кристаллической решетки обладает электроотрицательностью в 1,31 по шкале Полинга, а энергия ионизации первого электрона составляет 737,3 кДж/моль. Считали, что именно эти факторы наиболее существенно влияют на результаты эксперимента.

Как видно из рис.9 показатели на кривой адгезионной прочности при отрыве КМ от основы из алюминиевого сплава марки Д16 в процессе увеличения концентрации модификатора незначительно меньше аналогичных показателей адгезионной прочности при отрыве от основы из алюминиевого сплава марки АМг5. Это совпадает с эмпирически доказанным тезисом о том, что в периодической системе химических элементов таблицы Менделеева с увеличением номера группы химических элементов в одном периоде электроотрицательность металлов возрастает и, наоборот, в отдельно взятой группе химических элементов наблюдается менее выраженная тенденция к понижению [18]. Следовательно, кубическая гранцентрированная структура кристаллической решетки алюминия (Al), меди (Cu) и (гексагональная) магния (Mg) образывает, на наш взгляд, единую структуру кристаллической решетки сплава за счет чего электроотрицательность материала увеличивается. Таким образом, это уменьшает разницу электроотрицательности на границе раздела фаз «модифицированная матрица – основа марки Д16», соответственно снижает интенсивность энергии ионизации, что ведет к возникновению меньшего электростатического притяжения. Стоит подчеркнуть, что энергия ионизации магния (Mg) – основного легирующего элемента марки сплава АМг5 заметно меньше чем у меди (Cu), являющейся основной добавкой в Д16. Эта эндознергетическая характеристика химических элементов, также немаловажна при формировании химических связей на границе раздела фаз «модифицированная матрица – основа марки Д16». Считали, что именно она привела к более активному взаимодействию свободных электронов на границе раздела фаз «модифицированная матрица – основа марки АМг5», что вместе с повышенной разницей электроотрицательности относительно основы из марки Д16 способствует образованию связи с модифицированной матрицей.

Однако установлено, что в конечном случае экстремальное значение адгезионной прочности при отрыве модифицированного КМ к сплаву марки АМг5 меньше, чем к сплаву марки Д16. Объяснить такой результат можно тем, что в сплаве марки Д16 благодаря добавке меди (Cu) и незначительного количества магния (Mg), который имеет меньшую энергию ионизации чем выше перечисленный элемент, находится больше электронов на единицу объема материала, чем в сплаве марки АМг5 легированным магнием (Mg). По мере увеличения концентрации модификатора, состоящего из таких основных элементов как углерод (C), который обладает электроотрицательностью в 2,55

и сера (S) – в 2,58 по шкале Полинга, соответственно увеличивается электроотрицательность элементов модифицированной матрицы. Это создает условия (несмотря на меньшую разницу электроотрицательности) для взаимодействия большего количества свободных электронов на границе раздела фаз «модифицированная матрица – основа марки Д16», что приводит к формированию ионных и ковалентных связей на границе раздела фаз «модифицированная матрица – основа марки Д16».

Ранее (рис.8) было установлено, что адгезионная прочность обработанной ультразвуком не модифицированной эпоксидной матрицы (контрольный образец) составляет  $\sigma_a=24,8$  МПа. Доказано (рис.10, кривая 1), что введение в эпоксидный олигомер модификатора СФЭК в количестве  $q=0,10$  масс.ч. приводит к резкому увеличению показателей адгезионной прочности при отрыве от стальной основы марки Ст 3 до  $\sigma_a=34,9$  МПа, а КМ с содержанием модификатора в количестве  $q=0,25$  масс.ч. обеспечивает наличие первого пика ( $\sigma_a=38,1$  МПа) на кривой зависимости «адгезионная прочность – концентрация модификатора».

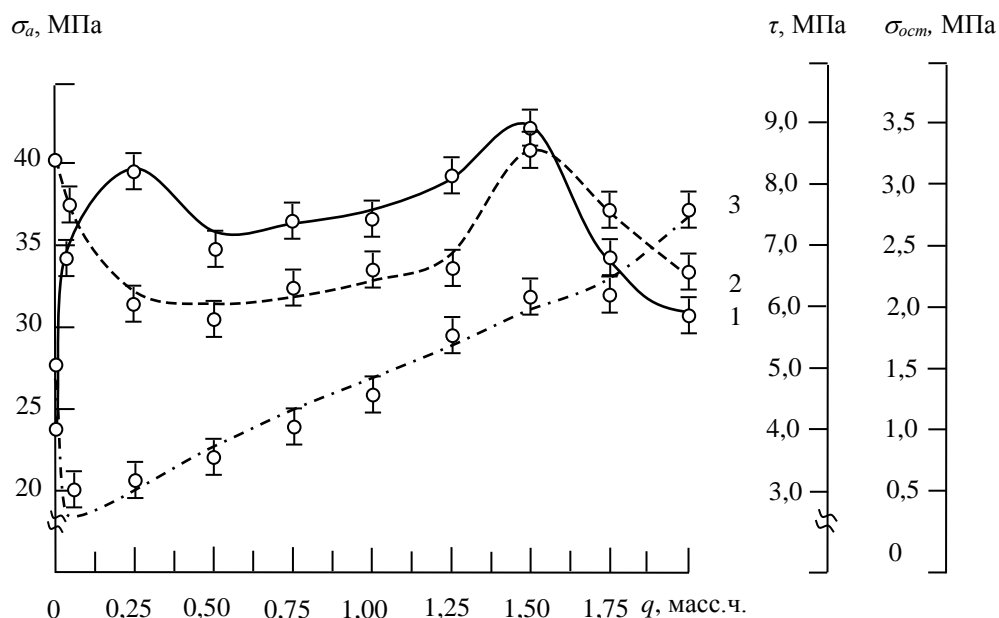


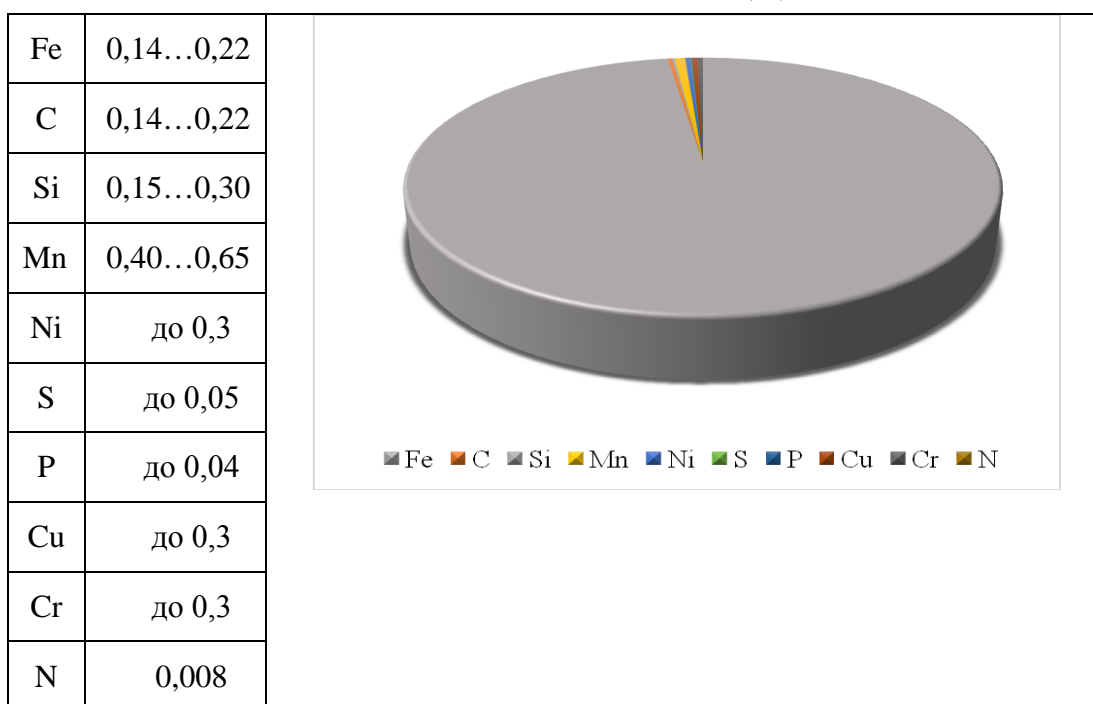
Рис.10. Зависимость адгезионной прочности и остаточных напряжений в эпоксидной матрице от содержания модификатора СФЭК: 1 – адгезионная прочность при отрыве КМ от стальной основы марки Ст 3 ( $\sigma_a$ ); 2 – адгезионная прочность при сдвиге ( $\tau$ ) КМ на стальной основе марки Ст 3; 3 – остаточные напряжения ( $\sigma_{ост}$ ).

Напротив, при введении модификатора в количестве  $q=0,50$  масс.ч. наблюдали некоторое снижение показателей адгезионной прочности при отрыве КМ от стальной основы марки Ст 3 (рис.10, кривая 1). Однако, при введении модификатора СФЭК в количестве  $q=0,75...1,25$  масс.ч. показатели адгезионной прочности при отрыве от стальной основы марки Ст 3 начинают возрастать до  $\sigma_a=36,6...37,4$  МПа. Второй максимум ( $\sigma_a=41,9$  МПа) на кривой зависимости « $\sigma_a-q$ » наблюдали для матрицы с содержанием модификатора в количестве  $q=1,50$  масс.ч. Далее введение модификатора в количестве  $q=1,75...2,00$  масс.ч. приводит к значительному снижению адгезионной прочности при отрыве КМ от стальной основы марки Ст 3 до  $\sigma_a=30,6...34,2$  МПа.

Полученные данные свидетельствуют о похожем протекании физико-химических реакций и их интенсивности на границах раздела фаз «основа из алюминиевого сплава марки Д16 – модифицированная матрица» и «основа из алюминиевого сплава марки АМг5 – модифицированная матрица» (рис.9). В то же время сравнение результатов эксперимента (рис.9, рис.10) указывает на весьма заметные различия динамики адгезионной прочности с увеличением содержания модификатора при отрыве КМ от основы из алюминиевых сплавов и от стального субстрата. На наш взгляд, это является следствием некоторого различия в характере протекания физико-химических процессов полимеризации на границе раздела фаз «адгезив – субстрат», что обусловлено как физической природой основы (табл.2 – табл.4), так и химическим составом модификатора (табл.1).

Таблица 4.

Химический состав стали Ст 3 (%).



Дополнительно проводили исследования адгезионной прочности КМ на стальной основе марки Ст 3 при сдвиге. Установлено, что введение модификатора СФЭК в количестве  $q=0,10...0,50$  масс.ч. приводит к значительному уменьшению показателей адгезионной прочности при сдвиге с  $\tau=8,5$  МПа (для исходной эпоксидной матрицы) до  $\tau=5,2...7,7$  МПа. (рис.10, кривая 2). Введение модификатора СФЭК в количестве  $q=0,8...1,3$  масс.ч. приводит к монотонному увеличению показателей прочности до  $\tau=6,8$  МПа и практически полностью, за исключением отсутствия первого пика, повторяет динамику кривой адгезионной прочности КМ к стальной основе марки Ст 3 при отрыве (рис.10, кривые 1 и 2).

Возникновение максимума на кривой зависимости адгезионной прочности при сдвиге ( $\tau=8,6$  МПа) от содержания наполнителя, который наблюдали при количестве последнего  $q=1,50$  масс.ч., также абсолютно согласуется с результатами исследования адгезионной прочности при отрыве. Это подтверждает тезис о том, что адгезионная прочность при отрыве, аналогично,

как и адгезионная прочность при сдвиге зависит от связей между полимерным покрытием и основой. Преимущественно характер взаимосвязи  $\sigma_a$  и  $\tau$  прямо пропорциональный, то есть увеличение адгезионной прочности при отрыве коррелирует с увеличением адгезионной прочности при сдвиге и наоборот. Следует отметить, что максимальный показатель адгезионной прочности модифицированной матрицы к стальной основе марки Ст3 при сдвиге, по сравнению с исходной матрицей, улучшился на незначительную величину, в то время как максимум кривой адгезионной прочности КМ к стальной основе при отрыве показал существенное увеличение. Это свидетельствует, прежде всего, о разной величине напряжений, которые возникают при сдвиге и отрыве.

В процессе сдвига пластины (рис.5) подвергаются критической нагрузке, приложенной в направлении, параллельном плоскости контакта поверхностей. В частности, происходит их взаимное смещение, что ведет к удлинению углов между атомами макромолекул эпоксидного связующего, способствуя возникновению поперечных сил при движении одного тела по поверхности другого, вследствие чего появляются касательные напряжения. Одновременно возникают и нормальные напряжения. При отрыве, разрушающая нагрузка приложена в направлении, перпендикулярном плоскости контакта поверхностей, в следствии чего максимальными являются нормальные напряжения, которые приводят к разрушению значительного количества связей на границе фаз «основа эпоксидная матрица».

Кроме того, известно [12], что остаточные напряжения являются одной из причин разрушения покрытий. Поэтому они являются одним из важнейших показателей надежности при эксплуатации защитного покрытия.

Установлено, что значения остаточных напряжений в матрице, обработанной ультразвуком, составляют  $\sigma_{ост}=1,4$  МПа (рис.10, кривая 3). При введении модификатора в количестве  $q=0,10$  масс.ч. остаточные напряжения существенно снижаются до  $\sigma_{ост}=0,4$  МПа. Следует заметить, что при дальнейшем увеличении содержания модификатора СФЭК до  $q=0,25...2,00$  масс.ч. остаточные напряжения начинают монотонно возрастать до  $\sigma_{ост}=0,5...2,7$  МПа. Доказано, что они достигают максимального значения при концентрации модификатора в количестве  $q=2,00$  масс.ч. Одновременно стоит подчеркнуть, что остаточные напряжения возрастают при увеличении концентрации модификатора также, как увеличивается адгезионная прочность матрицы. Следовательно, полученные результаты согласуются с результатами исследований адгезионной прочности при отрыве ( $\sigma_a$ ) и сдвиге ( $\tau$ ). При этом считали, что повышение остаточных напряжений, пропорциональное увеличению содержания модификатора в исходной, вызвано перенасыщением реакционноспособных групп последнего, что, в свою очередь, приводит к неполному сшиванию макромолекул компонентов системы, создавая, таким образом, концентраторы напряжений.

## ВЫВОДЫ

На основе проведенных исследований можно констатировать следующее.

1. На начальном этапе в результате экспериментальных исследований определен оптимальный способ введения модификатора 4,4-сульфонилбис(4,1-фенилен)бис(N,N-диэтилдитиокарбамата) в эпоксидный олигомер ЭД-20. Результаты исследований показали, что при одинаковом содержании в эпоксидном связующем модификатора в количестве  $q=0,10$  масс.ч. лучшими

адгезионными свойствами обладает матрица, сформированная путем гидродинамического совмещения компонентов при помощи ультразвуковой обработки, по сравнению с матрицей, сформированной механическим совмещением ингредиентов. Установлено, что введение с помощью гидродинамического совмещения в эпоксидный олигомер модификатора ( $C_{22}H_{28}N_2O_2S$ ) в количестве  $q=0,10$  масс.ч. приводит к формированию материала со следующими свойствами: адгезионная прочность при отрыве матрицы от основы из алюминиевого сплава марки Д16  $\sigma_a=43,1$  МПа, адгезионная прочность при отрыве матрицы от основы из алюминиевого сплава марки АМг5  $\sigma_a=45,1$  МПа, адгезионная прочность при отрыве матрицы от основы из стали марки Ст 3  $\sigma_a=34,9$  МПа, адгезионная прочность при сдвиге (основа – сталь марки Ст 3)  $\tau=7,9$  МПа, остаточные напряжения  $\sigma_{ост}=1,5$  МПа. В то же время, введение с помощью механического совмещения в эпоксидный олигомер модификатора ( $C_{22}H_{28}N_2O_2S$ ) в количестве  $q=0,10$  масс.ч. приводит к формированию матрицы со следующими свойствами: адгезионная прочность при отрыве матрицы от основы из алюминиевого сплава марки Д16  $\sigma_a=35,1$  МПа, адгезионная прочность при отрыве матрицы от основы из алюминиевого сплава марки АМг5  $\sigma_a=43,9$  МПа, адгезионная прочность при отрыве матрицы от основы из стали марки Ст 3  $\sigma_a=26,5$  МПа, адгезионная прочность при сдвиге (основа – сталь марки Ст 3)  $\tau=7,5$  МПа, остаточные напряжения  $\sigma_{ост}=1,8$  МПа.

2. Доказано, что для формирования матрицы с улучшенными адгезионными свойствами к основе из алюминиевых сплавов марки Д16 и марки АМг5 необходимо в эпоксидный олигомер ЭД-20 (100 масс.ч.) вводить модификатор ( $C_{22}H_{28}N_2O_2S$ ) в количестве  $q=1,50...1,75$  масс.ч. В таком случае формируется материал со следующими свойствами: адгезионная прочность при отрыве матрицы от основы из алюминиевого сплава марки Д16  $\sigma_a=51,3...55,5$  МПа, адгезионная прочность при отрыве матрицы от основы из алюминиевого сплава марки АМг5  $\sigma_a=52,7...54,1$  МПа. Для формирования матрицы с улучшенными адгезионными свойствами к стальной основе марки Ст 3 необходимо в эпоксидный олигомер ЭД-20 (100 масс.ч.) вводить модификатор ( $C_{22}H_{28}N_2O_2S$ ) в количестве  $q=1,50$  масс.ч. При этом формируется материал со следующими свойствами: адгезионная прочность при отрыве матрицы от основы из стали марки Ст 3  $\sigma_a=41,9$  МПа, адгезионная прочность при сдвиге (основа – сталь марки Ст 3)  $\tau=8,6$  МПа, остаточные напряжения  $\sigma_{ост}=2,2$  МПа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Кальба Є.М. *Фізико-хімічні матеріалів.* – Тернопіль: Збруч, 2005. – 184 с.
2. Стухляк П.Д., Букетов А.В., Добротвор І.Г. *Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями.* – Тернопіль: Збруч, 2008. – 208 с.
3. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. *Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология.* – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
4. Николаев А.Ф., Крыжановский В.К., Бурлов В.В. и др. *Технология полимерных материалов.* – СПб: Профессия, 2008. – 544 с.
5. Buketov A.V., Saprionov O.O., Aleksenko V.L. *Epoch nanocomposites: monograph.* – Kherson : KSMA, 2015. – 184 p.
6. Buketov A.V., Saprionov O.O., Brailo M.V. *Investigation of the physico-mechanical*

- and thermophysical properties of epoxy composites with a two-component bidisperse filler // Strength of Materials. – 2014. – Vol.46. – No.5. – Pp.717-721.*
7. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Чихіра І.В. *Властивості модифікованих ультразвуком епоксипластів.* – Тернопіль: Крок, 2011. – 201 с.
  8. Пономарев А.Н. *Технологии микромодификации полимерных и неорганических композиционных материалов с использованием наномодификаторов фуллероидного типа / Межд. конф. «ТПКММ».* – Москва, 2003. – С.508-518.
  9. Яновский Ю.Г., Никитина Е.А., Никитин С.М., Карнет Ю.Н. *Оценки эффекта усиления при наполнении эпоксидных связующих наноразмерными частицами различной природы (компьютерные прогнозы) // Механика композиционных материалов и конструкций.* – 2014. – Т.20. – №1. – С.34-57.
  10. Яновский Ю.Г., Никитина Е.А., Никитин С.М., Карнет Ю.Н. *Композиты на основе полимерных матриц и углеродно-силикатных нанонаполнителей. Квантово-механическое исследование механических свойств, прогнозирование эффекта усиления // Механика композиционных материалов и конструкций.* – 2009. – Т.15. – №4. – С.66-89.
  11. Низина Т.А., Кисляков П.А., Кузнецов Н.М. *Экспериментальные исследования упруго-прочностных характеристик эпоксидных композитов, модифицированных наночастицами // Строительство, архитектура, дизайн.* – 2009. – Вып. 1 (5). – С.23-32.
  12. Корякина М.И. *Испытание лакокрасочных материалов и покрытий.* – М.: Химия, 1988. – 272 с.
  13. Букетов А.В., Сапронов О.О., Браїло М.В., Алексенко В.Л. *Дослідження впливу ультразвукової обробки на фізико-механічні і теплофізичні властивості епоксидних антикорозійних нанокompозитів // Фізико-хімічна механіка матеріалів.* – 2013. – №5. – С.126-132.
  14. Яковлев А.Д., Шитова Т.А., Евтюков Н.З., Михайлов Н.В., Новоселова Н.А. *Изучение адгезионного взаимодействия эпоксиолигомеров с поверхностью алюминиевой пудры // Журнал прикладной химии.* – 1979. – №8. – С.1891-1893.
  15. Стухляк П.Д., Букетов А.В. *Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням.* – Тернопіль: Збруч, 2009. – 237с.
  16. Юсупова А.А., Ахметова Р.Т., Первушин В.А., Хацринов А.И., Аглиуллина И.Р. *Квантовохимическое моделирование хемосорбции электрофильных активаторов и серы на поверхности кремнеземсодержащих соединений // Вестник Казанского технологического университета.* – 2011. – №17. – С.7-13.
  17. Порфирьева Р.Т., Юсупова А.А., Ахметов Т.Г. *Технология и структурообразование в серных композициях // Вестник Казанского технологического университета.* – 2003. – №1. – С.60-66.
  18. Прошин А.П., Королев Е.В., Калинин Е.Г. *Структура и свойства модифицированного серного вяжущего // Строительные материалы.* – 2005. – №7. – С.6-10.
  19. Колесов С.Н., Колесов И.С. *Материаловедение и технология конструкционных материалов / Учебник для вузов.* – М.: Высшая Школа, 2007. – 535 с.

## REFERENCES

1. Buketov A.V., P.D.Stuhljak, E.M. Kalba. *Fiziko-himichni procesi pri formuvanni epokskompozitnih materialiv [Physical-chemical processes during formation of the epoxy composite materials].* Ternopil', Zbruch, 2005, 184 p.

2. Stuhljak P.D., Buketov A.V., Dobrotvor I.G. *Epoksikompozitni materiali, modifikovani energetichnimi poljami [Epoxy composite materials, modified by energy fields]*. Ternopil', Zbruch, 2008, 208 p.
3. Kerber M.L., Vinogradov V.M., Golovkin G.S. et al. *Polimernye kompozicionnye materialy: struktura, svojstva, tehnologija [Polymer composite materials: structure, characteristics, technology]*. St.Petersburg, Professija, 2008 560 p.
4. Nikolaev A.F., Kryzhanovskij V.K., Burlov V.V. ye фд. *Tehnologija polimernih materialov [Technology of polymer materials]*. St.Petersburg, Professija, 2008, 544 p.
5. Buketov A.V., Sapronov O.O., Aleksenko V.L. *Epoxy nanocomposites: monograph*. Kherson, KSMA, 2015, 184 p.
6. Buketov A.V., Sapronov O.O., Braïlo M.V. *Investigation of the physico-mechanical and thermophysical properties of epoxy composites with a two-component bidisperse filler*. Strength of Materials, 2014, Vol.46, No.5, Pp.717-721.
7. Buketov A.V., Stuhljak P.D., Chihira I.V. *Vlastivosti modifikovanih ul'trazvukom epoksiplastiv [The characteristics of epoxy plastics, modified by ultrasound]*. Ternopil', Krok, 2011, 201 p.
8. Ponomarev A.N. *Tehnologii mikromodifikacii polimernih i neorganicheskikh kompozicionnykh materialov s ispol'zovaniem nanomodifikatorov fulleroidnogo tipa [Technology of polymer and inorganic composite materials' micromodification with using of fulleroid's type nanomodifiers]*. Mezhdunarodnaia konferentsiia «TPKMM», Moskva, 2003, Pp.508-518.
9. Yanovsky Yu.G., Nikitina E.A., Nikitin S.M., Karnet Yu.N. *Ocenki jeffekta usilenija pri napolnenii jepoksidnyh svjazujushhih nanorazmernymi chasticami razlichnoj prirody (komp'juternye prognozy) [The evaluation of the reinforcement effect during filling the epoxy binders by nanosized particles of different kind (computer projections)]*. Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruksii, 2014, Vol.20, No.1, Pp.34-57.
10. Yanovsky Yu.G., Nikitina E.A., Nikitin S.M., Karnet Yu.N. *Kompozity na osnove polimernykh matric i uglerodno-silikatnyh nanonapolnitelej. Kvantovo-mehaničeskoe issledovanie mehaničeskikh svojstv, prognozirovanie jeffekta usilenija [Composites, based on polymer matrix and carbonic-silicate nanofillers. Quantum-mechanical research of mechanical characteristics, projections of reinforcement effect.]*. Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruksii, 2009, Vol.15, No.4, Pp.66-89.
11. Nizina T.A., Kisljakov P.A., Kuznecov N.M. *Jeksperimental'nye issledovanija uprugo-prochnostnyh harakteristik jepoksidnyh kompozitov, modifitsirovannyh nanochasticami [Experimental researches of stress-related characteristics of epoxy composites, modified by nanoparticles]*. Stroitel'stvo, arhitektura, dizajn, 2009, Vol.1 (5), Pp.23-32.
12. Korjakina M.I. *Ispytanie lakokrasochnykh materialov i pokrytij. [Testing of paintwork materials and surfaces]*. Moskva, Himija, 1988, 272 p.
13. Buketov A.V., Sapronov O.O., Braïlo M.V., Aleksenko V.L. *Doslidzhennja vplivu ul'trazvukovoi obrobki na fiziko-mehanični i teplofizični vlastivosti epoksidnih antikoroziynih nanokompozitiv [The research of ultra-sonication's influence on the physics-mechanical and thermal physical epoxy anticorrosive nanocomposites]*. Fiziko-himichna mehanika materialiv, 2013, No.5, Pp.126-132.
14. Yakovlev A.D., Shitova T.A., Evtyukov N.Z., Mihaylov N.V., Novoselova N.A. *Izuchenie adgezionnogo vzaimodeystviya epoksioligomerov s poverhnostyu*

- alyuminievoy pudryi [The examination of epoxy oligomers' adhesive interreacting with aluminium bronze surface]. Zhurnal prikladnoy himii, 1979, No.8, Pp.1891-1893.*
15. Stuhlyak P.D., Buketov A.V. *Epokskompozitni materIali, modiflkovani ultrafioletovim oprominennyam [Epoxy composite materials, modified by ultraviolet emission]. Ternopll, Zbruch, 2009, 237 p.*
  16. Yusupova A.A., Ahmetova R.T., Pervushin V.A., Hatsrinov A.I., Agliullina I.R. *Kvantovohimicheskoe modelirovanie hemosorbtsii elektrofilnykh aktivatorov i seryi na poverhnosti kremnezemsoderzhaschih soedineniy [Quantum-mechanical chemosorbition's modeling of electrophilic activators and series on the siliceous bounding's surface]. Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta, 2011, No.17, Pp.7-13.*
  17. Porfireva R.T., Yusupova A.A., Ahmetov T.G., *Tehnologiya i strukturoobrazovanie v sernykh kompozitsiyah [Technology and structuring in sulphuric composites]. Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta, 2003, No.1, Pp.60-66.*
  18. Proshin A.P., Korolev E.V., Kalinkin E.G. *Struktura i svoystva modifitsirovannogo sernogo vyazhuschego [Structure and characteristics of modified sulphur binder]. Stroitelnyie materialy, 2005, No.7, Pp.6-10.*
  19. Kolesov S.N., Kolesov I.S. *Materialovedenie i tehnologiya konstruktsionnykh materialov: Uchebnyk dlya vuzov [Material science and constructional materials engineering: college textbook]. Moskva, Vysshaya Shkola, 2007, 535 p.*

*Поступила в редакцию 28 декабря 2017 года.*

---

Сведения об авторах:

Букетов Андрей Викторович – д.т.н., проф., зав. каф., Кафедра транспортных технологий, Херсонская государственная морская академия, г. Херсон, Украина; e-mail: [buketov@tstu.edu.ua](mailto:buketov@tstu.edu.ua)

Сметанкин Сергей Алексеевич – асп., Кафедра транспортных технологий, Херсонская государственная морская академия, г. Херсон, Украина; e-mail: [rabota.hdma.10@gmail.com](mailto:rabota.hdma.10@gmail.com)