

С. С. Ившин, А. А. Ившина, А. В. Федоров

ВЛИЯНИЕ АКТИВНОГО РАЗБАВИТЕЛЯ УП-624 НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПАУНДОВ

Ключевые слова: разбавитель, эпоксидный компаунд, модификация, физико-механические свойства.

Модификация компонентов используемых в создании композиционных материалов является важным направлением разработки и производства новых эффективных композитов. Базовым модификатором широко распространенных эпоксидных компаундов является разбавитель, способствующий значительному снижению вязкости связующего, тем самым улучшая технологичность и взаимодействие на границе матрица-наполнитель. Основные производства некоторых активных разбавителей, в частности типа УП, были утрачены, поскольку располагались на территории Украины. Появление альтернативных поставщиков на рынке открывает вопрос применения активных разбавителей данного типа взамен широко применяемому ДЭГ-1, оказывающему негативное влияние на прочностные свойства связующих на эпоксидной основе. В работе представлены результаты исследования влияния разбавителя активного типа марки УП-624 на физико-механические характеристики эпоксидных компаундов на примере модельной системы: эпоксидная смола марки ЭД-20 – полиэтиленполиамин (ПЭПА) взятых в соотношении 10 к 1. Установлено, что в отличие от широко используемого активного разбавителя марки ДЭГ-1 рассматриваемый УП-624 в результате встраивания в структуру связующего повышает ее плотность, что находит отражение в повышении модуля упругости на 35% и приводит к увеличению предела прочности в 4 раза в сравнении с исходным образцом. Кроме того, модификация эпоксидного компаунда активным разбавителем марки УП-624 позволяет увеличить его адгезионную прочность на 12% на каждые 5% добавки. Получены зависимости, описывающие влияние концентрации активного разбавителя марки УП-624 на физико-механические характеристики эпоксидного компаунда, что позволит прогнозировать поведение вновь создаваемых и уже существующих композиций.

S. S. Ivshin, A. A. Ivshina, A. V. Fedorov

INFLUENCE OF ACTIVE DILUENT UP-624 ON PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY COMPOUNDS

Keywords: diluent, epoxy compound, modification, physical and mechanical properties.

Modification of components used in the creation of composite materials is an important direction in the development and production of new effective composites. The basic modifier of widespread epoxy compounds is a diluent, which contributes to a significant reduction in the viscosity of the binder, thereby improving processability and interaction at the matrix-filler interface. The main production of some active diluents, in particular of the UP type, has been lost as they were located in Ukraine. The emergence of alternative suppliers on the market opens the question of the use of active diluents of this type to replace the widely used DEG-1, which has a negative impact on the strength properties of epoxy-based binders. The paper presents the results of research of the influence of active diluent of UP-624 type on physical and mechanical characteristics of epoxy compounds on the example of model system: epoxy resin of ED-20 grade - polyethylene polyamine (PEPA) taken in the ratio of 10 to 1. It is established that unlike the widely used active diluent of DEG-1 brand, the considered UP-624 as a result of incorporation into the structure of the binder increases its density, which is reflected in the increase of elastic modulus by 35% and leads to an increase in tensile strength by 4 times compared to the original sample. In addition, modification of epoxy compound with active diluent of UP-624 grade allows increasing its adhesive strength by 12% for every 5% of the additive. Dependences describing the influence of the concentration of active diluent of UP-624 brand on the physical and mechanical characteristics of epoxy compound have been obtained, which will allow predicting the behaviour of newly created and existing compositions.

Введение

Создание новых композиционных материалов невозможно без совершенствования входящих в их состав компонентов. Не смотря на малое содержание матричные материалы или связующие выполняют важную роль по обеспечению целостности формируемого композита. Совершенствование подобных материалов позволяет решить ряд проблем совместимости компонентов композиционных материалов, а также улучшить их функциональные и эксплуатационные характеристики [1-12]. Одним из путей изменения свойств органических связующих является введение в их состав активных соединений способных взаимодействовать с ними на молекулярном уровне [13]. К такому типу соединений относятся

разбавители активного типа, позволяющие значительно снизить вязкость, в частности, широко применяемых эпоксидных связующих. Основное внимание исследователей обращено к таким разбавителям как ДЭГ-1, ТЭГ-1, МЭГ-2 и др.[14], однако они, как и пассивные разбавители (ДФФ, ДБС и т.д.), обладают значительным недостатком – снижение физико-механических характеристик модифицируемого эпоксидного компаунда [15]. Альтернативой являются активные разбавители типа УП, основное производство которых до недавнего времени располагалось на территории Украины. Появление производств на территории Российской Федерации делает актуальным вопрос изучения влияния данного типа активных разбавителей на свойства эпоксидных компаундов.

Методика эксперимента

В качестве объекта исследования рассмотрена модельная система, состоящая из эпоксидно-диановой смолы марки ЭД-20 (ООО «Русхим», г. Дзержинск), активного разбавителя УП-624 (АО «ЛенРеактив», г. Санкт-Петербург) и отвердителя полиэтиленполиамина (ООО «Русхим», г. Дзержинск). Массовое соотношение смола-отвердитель составляло 10:1. Введение разбавителя осуществлялось за счет эпоксидной смолы.

Для испытаний изготовлены цилиндрические образцы диаметром 14 мм и отношением высоты к диаметру равным 1,5 методом свободного литья с последующим вакуумированием. Отверждение происходило при нормальных условиях окружающей среды. Определение физико-механических характеристик осуществлялось при помощи универсальной испытательной машины Galdabini Quasar 100 при температуре 23°C согласно ГОСТ 4651-2014 (ISO 604:2002). Также проведено исследование адгезионной способности компаунда относительно сдвиговых напряжений согласно ГОСТ 14759-69.

Результаты эксперимента

В рамках исследования проведена оценка влияния разбавителя УП-624 в количестве до 20% масс. на физико-механические характеристики эпоксидного компаунда. Исследуемая область концентраций разбавителя определена на основании применяемых в промышленности концентрационных пределах введения разбавителей при производстве эпоксидных компаундов [14]. Результаты испытаний приведены на рис. 1.

Разбавитель марки УП-624, как и другие представители глицидиловых эфиров алифатических спиртов, встраивается в структуру полимера приводя к увеличению показателя упругости в исследуемом диапазоне содержания разбавителя до 35% масс. Отмечена флуктуация значений модуля упругости при концентрации разбавителя 10% масс. до 1300 МПа, что соответствует результатам, приведенным в работе [15], где подобное явление связывают с релаксационными явлениями в системе. Стоит отметить, что в отличие от продуктов конденсации эпихлоргидрина и многоатомных спиртов (ДЭГ-1, ТЭГ-1, МЭГ-2 и т.д.) использование УП-624 (продукт поликонденсации эпихлоргидрина и одноатомного спирта) приводит к росту значений предельных напряжений разрушения эпоксидного компаунда. Так, введение 5% масс. УП-624 приводит к увеличению показателя в ~4 раза. Дальнейшее повышение концентрации разбавителя в исследуемом диапазоне не приводит к существенным изменениям.

Аппроксимация полученных данных позволила получить зависимость физико-механических свойств эпоксидного связующего от концентрации в нем разбавителя УП-624:

$$\sigma_{\max} = -0,0063C_{\text{разб}}^4 + 0,2937C_{\text{разб}}^3 - 4,7105C_{\text{разб}}^2 + 30,041C_{\text{разб}} + \sigma_{\text{эк}} \quad (R^2 = 1)$$

$$E = 0,0306C_{\text{разб}}^3 - 1,5393C_{\text{разб}}^2 + 26,901C_{\text{разб}} + E_{\text{эк}} \quad (R^2 = 1),$$

где σ_{\max} – предел прочности модифицированного эпоксидного компаунда, МПа; $\sigma_{\text{эк}}$ – предел прочности не модифицированного (исходного) эпоксидного

компаунда, МПа; E – модуль упругости модифицированного эпоксидного компаунда, МПа; $E_{\text{эк}}$ – модуль упругости не модифицированного (исходного) эпоксидного компаунда, МПа; $C_{\text{разб}}$ – концентрация разбавителя УП-624, %.

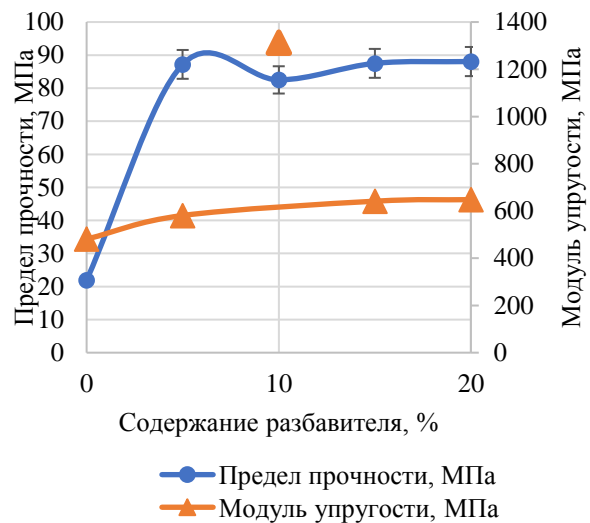


Рис. 1 – Влияние содержания разбавителя на физико-механические характеристики эпоксидного компаунда

Fig. 1 – Influence of thinner content on the physical and mechanical characteristics of the epoxy compound

Поскольку разбавитель УП-624 является монофункциональным соединением [14] возникает закономерный вопрос о его влиянии на адгезионную способность модифицируемого связующего. Оценку адгезии осуществляли к алюминиевой пластине на сопротивляемость сдвиговым напряжениям. Результаты испытаний представлены на рис. 2.

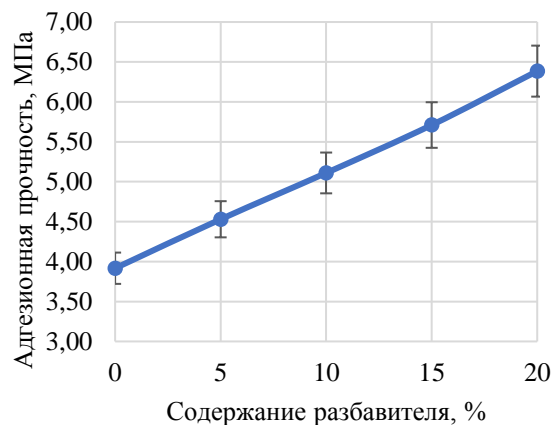


Рис. 2 – Влияние содержания разбавителя на адгезию эпоксидного компаунда

Fig. 2 – Influence of thinner content on the adhesion of the epoxy compound

Из представленных данных видно, что введение разбавителя в исследуемом диапазоне концентраций приводит к увеличению адгезионной прочности. Зависимость имеет линейный характер: на каждые 5%

разбавителя происходит увеличение адгезионной прочности на 12%:

$$\sigma_{\text{адг}} = 0,1223C_{\text{разб}} + \sigma_{\text{адг.эк}},$$

где $\sigma_{\text{адг}}$ – адгезионная прочность модифицированного эпоксидного компаунда, МПа; $\sigma_{\text{адг.эк}}$ – адгезионная прочность не модифицированного (исходного) эпоксидного компаунда, МПа; $C_{\text{разб}}$ – концентрация разбавителя УП-624, %.

Заключение

Результаты исследования показывают, что применение активного разбавителя УП-624 помимо основной своей функции - снижение вязкости эпоксидного связующего способен повысить его физико-механические характеристики, а также адгезионную способность. Определены зависимости влияния разбавителя УП-624 на физико-механические свойства эпоксидных компаундов, что позволит прогнозировать поведение вновь создаваемых и уже существующих композиций. Для модификации прочностных характеристик рекомендуется введение 5% активного разбавителя УП-624. Поскольку введение разбавителя связано с увеличением времени жизнеспособности модифицированного связующего, введение УП-624 с целью увеличения адгезионной способности должно осуществляться согласовано с технологическими режимами переработки соответствующего композиционного материала.

Литература

- Ткачук А.И., Куршев Е.В., Лонский С.Л., Любимова А.С., Труды ВИАМ, 120, 2, 63-76 (2023)
- Абдуллин И.А., Ившин С.С., Федоров Ю.И., Кравченко Э.Ф., Вестник технологического университета, 19, 18, 39-41 (2016)
- Бурдикова Т.В., Адгезионная прочность композиционных материалов, КНИТУ, Казань, 2018. 148 с.
- Павлюк Б.Ф., Авиационные материалы и технологии, №S, 388-392 (2017)
- Железняк В.Г., Чурсова Л.В., Авиационные материалы и технологии, 30, 1, 47-50 (2014)
- Подolec А.А., Современные наукоемкие технологии, 9, 68-71 (2015)
- Чеботарева Е.Г., Огрель Л.Ю., Фундаментальные исследования, 4, 102-104 (2014)
- Мостовой А.С., Современные наукоемкие технологии, 7, 66-70 (2015)
- Салахова Р.К., Вешкин Е.А., Судьин Ю.И., Тихообразов А.Б., Труды ВИАМ, 130, 12, 53-62 (2023)
- Мустафа Л.М., Исмаилов М.Б., Ермаханова А.М., Санин А.Ф., Комплексное использование минерального сырья (Complex Use of Mineral Resources), 311, 4, 48-56 (2019)
- Н.Н. Панина, Л.В. Чурсова, А.Н. Бабин, Т.А. Гребенева, Я.М. Гуревич, Все материалы. Энциклопедический справочник, 9, 10-17 (2014)
- Е.Г. Чеботарева, Л.Ю. Огрель, Фундаментальные исследования, 4, 102-104 (2014).
- Буй Дык Мань. Дисс. канд. техн. наук. Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева, Москва, 2015. 140 с.
- Загора А.Г., Ткачук А.И., Терехов И.В., Мухаметов Р.Р. Труды ВИАМ, 101, 7, 73-85 (2021)
- Э. А. Джавадян, В. Г. Иванова-Мумжиева, Ю. А. Горбаткина, В. И. Иржак, Б. А., ВМС. Серия А., 8, 1349-1352 (1994)
- Tkachuk A.I., Kurshev E.V., Lonsky S.L., Lyubimova A.S., Proceedings of VIAM, 120, 2, 63-76 (2023)
- Abdullin I.A., Ivshin S.S., Fedorov Yu.I., Kravchenko E.F., Herald of Technological University, 19, 18, 39-41 (2016)
- Burdikova T.V., Adhesive strength of composite materials, KNRTU, Kazan, 2018. 148 p.
- Pavlyuk B.F., Aviation materials and technologies, No. S, 388-392 (2017)
- Zheleznyak V.G., Chursova L.V., Aviation materials and technologies, 30, 1, 47-50 (2014)
- Podolets A.A., Modern science-intensive technologies, 9, 68-71 (2015)
- Chebotareva E.G., Ogrel L.Yu., Fundamental Research, 4, 102-104 (2014)
- Mostovoy A.S., Modern high technology, 7, 66-70 (2015)
- Salakhova R.K., Veshkin E.A., Sudin Yu.I., Tikhooobrazov A.B., Proceedings of VIAM, 130, 12, 53-62 (2023)
- Mustafa L.M., Ismailov M.B., Ermakhanova A.M., Sanin A.F., Complex Use of Mineral Resources, 311, 4, 48-56 (2019)
- N.N. Panina, L.V. Chursova, A.N. Babin, T.A. Grebeneva, Ya.M. Gurevich, All materials. Encyclopedic reference book, 9, 10-17 (2014)
- E.G. Chebotareva, L.Yu. Ogrel, Basic Research, 4, 102-104 (2014).
- Bui Duc Man. Diss. Ph.D. tech. Sci. Ross. chemical technology University named after DI. Mendeleev, Moscow, 2015. 140 p.
- Zagora A.G., Tkachuk A.I., Terekhov I.V., Mukhametov R.R. Proceedings of VIAM, 101, 7, 73-85 (2021)
- E. A. Javadyan, V. G. Ivanova-Mumzhieva, Yu. A. Gorbatkina, V. I. Irzhak, B. A., Navy. Series A., 8, 1349-1352 (1994)

References

© С. С. Ившин – канд. техн. наук, доцент кафедры «Технология изделий из пиротехнических и композиционных материалов» (ТИПКМ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, IvshinSS@corp.knrtu.ru; А. А. Ившина – канд. техн. наук, доцент кафедры ТИПКМ, КНИТУ, А. В. Федоров – аспирант кафедры ТИПКМ, КНИТУ.

© S. S. Ivshin – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the Department of Technology of Products from Pyrotechnic and Composite Materials (TPPCM), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, IvshinSS@corp.knrtu.ru; A. A. Ivshina – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the TPPCM department, KNRTU; A. V. Fedorov – PhD-student of the Department of the TPPCM department, KNRTU.