

EDN: TAQLMC

УДК 678.686

Ю. С. КОЧЕРГИН^а, Л. Д. КАРАТ^б, В. В. ЗОЛОТАРЁВА^а^а ГО ВПО «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского», ^б ГП «УкрросНИИпластмасс»

РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТИИРАНА ИЗМЕНЕНИЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ

Аннотация. Исследована возможность регулирования скорости отверждения, величины адгезионных, деформационно-прочностных и динамических механических свойств композиционных материалов на основе тиоглицидилового эфира дифенилолпропана с помощью аминных отвердителей различной химической природы. В качестве последних использованы диэтилентриамин марки ДЭТА, диэтилентриаминометилфенол марки УП-583Д и аминополиамид марки ПО-300. Установлено, что по скорости набора адгезионной и когезионной прочности на начальном этапе (в течение первого часа) отверждения композиции, содержащие УП-583Д и ДЭТА, существенно превосходят композиции, отверждаемые ПО-300. Введение в состав композиции 2,4,6-тр ис (диметиламинометил)фенола (ускорителя марки УП-606/2) оказывает незначительное влияние как на скорость набора прочности, так и на само значение параметра адгезионной прочности. Показано, что деформация при разрыве независимо от типа отвердителя монотонно снижается с увеличением времени отверждения, причем особенно быстро в первые 1–2 часа отверждения. Изменение концентрации отвердителя и введение в композицию ускорителя УП-606/2 заметно влияют на величину деформации при разрыве только в первые 24 ч отверждения. Методом динамической механической спектроскопии установлено, что по мере увеличения времени отверждения максимальная величина тангенса угла механических потерь уменьшается, что может быть связано с образованием более плотной химической сшивки.

Ключевые слова: тиоглицидиловый эфир дифенилолпропана, тиран, аминный отвердитель, адгезионные, деформационно-прочностные и динамические механические свойства.

ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Ремонтные службы предприятий часто сталкиваются с проблемой механического, коррозионного, абразивного износа технологического оборудования, устранение возникших дефектов которого традиционными способами невозможно, а замена требует значительных финансовых вложений.

Альтернативная технология ремонта и восстановления оборудования композиционными материалами отличается значительной экономией энергоресурсов, свойственных технологиям сварки, пайки, наплавки, напыления и др., позволяет значительно снизить трудоемкость ремонта.

Перечень механизмов и деталей, подлежащих ремонту и восстановлению включает в себя, в частности:

- трещины, выбоины, сколы и отломы в корпусах и конструкциях двигателей, редукторов, компрессоров, насосов, теплообменников, коробок передач, раздаточных механизмов;
- выработку и потерю металла в изношенных деталях, узлах, механизмах: валы (шейки, седла подшипников), шпоночные пазы (канавки), посадочные места подшипников качения, резьбовые соединения и др.;
- выработку материала в зоне контакта трущихся поверхностей (направляющие скольжения, посадочные места подшипников скольжения, внутренние поверхности гидроцилиндров, поверхности штоков и пр.);
- дефекты металла, возникшие в результате коррозионных, эрозионных, абразивных и кавитационных разрушений, изношенные поверхности роторов и корпусов насосов, а также любые детали, узлы, агрегаты, подверженные воздействию агрессивных сред.

© Ю. С. Кочергин, Л. Д. Карат, В. В. Золотарёва, 2023



Предлагаемые в настоящее время эпоксидные композиционные материалы холодного отверждения открывают новые возможности при производстве ремонтно-восстановительных работ [1, 2]. Появляется возможность не только вернуть в строй большое количество оборудования, но также обеспечить увеличение ресурса его работы. Очень часто восстановленное оборудование приобретает новые качества, такие как коррозионная и химическая стойкость, увеличение абразивостойкости. Ремонтно-восстановительные работы выполняются на воздухе без нагревания и давления вне защитной среды, что позволяет проводить ремонты на месте поломки, без полного демонтажа оборудования, в непригодных помещениях, с высокой скоростью и необходимым качеством. Ремонтные эпоксидные композиционные материалы не содержат растворителей и не имеют усадки после отверждения.

Для осуществления восстановления размеров деталей наиболее перспективными являются способы, при которых деталь или не подвергается температурным воздействиям, или подвергается незначительному нагреву, не изменяющему ее структуру и механические свойства. Применение ремонтных эпоксидных композиционных материалов позволяет отказаться от термического и механического воздействия на ремонтируемую поверхность в процессе восстановления изношенных деталей оборудования.

Преимущества применения ремонтных эпоксидных композиционных материалов по сравнению с металлами:

- простота их применения;
- универсальность при восстановлении деталей из цветных и черных металлов, бетона, дерева, пластмасс, керамики, стекла и др.;
- высокая химическая стойкость к различным агрессивным средам, в том числе кислотам, щелочам, нефтепродуктам, морской воде и др.;
- возможность получения разнообразных физико-химических свойств полимерных композиционных материалов, часто превосходящих по своим эксплуатационным характеристикам металлы;
- малая удельная масса;
- шумо- и вибропоглощение при использовании в конструкциях машин и механизмов;
- антифрикционные и электроизоляционные свойства.

Предлагаемые на рынке композитные материалы производятся главным образом западными компаниями и характеризуются высокой стоимостью, а в настоящее время еще и трудностями их доставки. В связи с этим актуальной задачей является создание аналогичных композиционных материалов холодного отверждения для ремонта и восстановления оборудования на базе отечественного сырья.

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Ранее [3–5] нами проведены исследования адгезионных и когезионных свойств полимеров на основе оксирана и его тиоглицидилового аналога (тиирана). Установлено, что полимеры на основе тиирана, несколько уступают по величине предельных деформационно-прочностных и адгезионных свойств своему оксирановому прототипу, однако они обеспечивают намного большую скорость набора прочности как в нативном образце, так и в клеевом соединении, что позволяет получать на их основе быстроотверждающиеся композиционные материалы для проведения ремонтных работ, в том числе и в полевых условиях.

В продолжение исследований **целью** данной работы является изучение адгезионных, деформационно-прочностных и свойств композиций на основе тиирана в зависимости от химической природы аминных отвердителей.

МЕТОДОЛОГИЯ

В качестве тиирана был использован тиоглицидиловый эфир, полученный на основе оксирана – эпоксидной смолы Epikote-828 по методике, описанной в [3]. В качестве отвердителей были выбраны диэтилентриамин (ДЭТА), диэтилентриаминометилфенол марки УП-583Д и аминополиамид марки ПО-300. Ускорителем служил 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол марки УП-606/2.

Предельные механические свойства при одноосном растяжении (разрушающее напряжение σ_p и деформация при разрыве ε_p) определяли на приборе типа Поляни с жестким динамометром [6] при скорости деформирования $3,83 \cdot 10^{-5}$ м/с. Модуль упругости (E) рассчитывали по наклону начального участка кривой σ – ε . Объекты исследования представляли пленки толщиной 100...150 мкм.

Адгезионную прочность при сдвиге (τ_b) определяли на стальных образцах (Ст. 3) в соответствии с ГОСТ 14759-69.

Время желатинизации ($\tau_{\text{жел}}$) определяли по стандартной методике (ГОСТ 28593), сущность которой заключается в визуальном определении момента потери текучести отверждающейся композиции.

Динамические механические характеристики (динамический модуль упругости E' , модуль потерь E'' , тангенс угла механических потерь $\text{tg } \delta$) измеряли на установке ДМА 983 термоаналитического комплекса DuPont 9900.

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

Рассмотрим прежде всего зависимость $\tau_{\text{жел}}$ от химической природы вводимого отвердителя. Видно (рис. 1), что минимальное значение $\tau_{\text{жел}}$ наблюдается при использовании в качестве отвердителя ДЭТА, максимальное – для УП-583Д, т. е. возрастает в ряду ДЭТА- ПО-300- УП-583Д. При этом увеличение содержания отвердителя или добавка ускорителя закономерно снижают время желатинизации. В то же время по скорости набора адгезионной и когезионной прочности в первый час отверждения композиции, содержащие УП-583Д и ДЭТА, существенно превосходят композиции, отверждаемые ПО-300. Как видно из рис. 2, уже за первые 0,5 ч отверждения ($\lg t = 1,48$ мин) для композиций, содержащих УП-583Д и ДЭТА, достигается более 70 % от адгезионной прочности τ_b , получаемой через 7 суток отверждения. Присутствие в композиции ускорителя УП-606/2 мало сказывается как на скорости набора прочности, так и на самой величине τ_b . В то же время для композиций, содержащих ПО-300, ощутимые значения τ_b (около 50 % от семисуточной прочности) достигаются только через 8–10 ч отверждения.

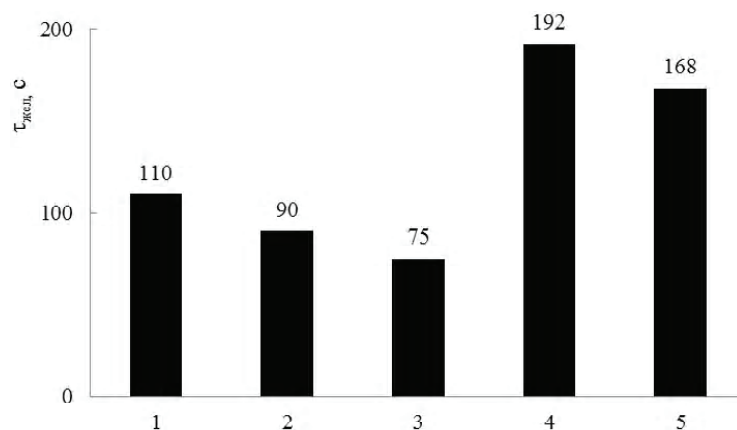


Рисунок 1 – Зависимость времени желатинизации от химической природы отвердителей для композиций на основе тирана, отверждаемых ДЭТА (1, 2), ДЭТА+УП-606/2 (3), УП-583Д (4) и ПО-300 (5). Содержание отвердителей составляет 20 (1, 3), 25 (2), 30 (4) и 50 (5) масс. ч. на 100 масс. ч. тирана. Концентрация ускорителя УП-606/2 равна 5 масс. ч. Температура испытания равна 20 °С.

Что касается когезионной прочности (рис. 3), то она также быстро возрастает для композиций, содержащих УП-583Д и ДЭТА (хотя и с меньшей скоростью, чем адгезионная прочность τ_b) при малых временах экспозиции (до ~3 ч), а затем рост σ_p резко замедляется, и при временах отверждения, больших 24 ч, когезионная прочность для этих отвердителей практически не изменяется. Вместе с тем для ПО-300 когезионная прочность монотонно возрастает во всем изученном диапазоне времен отверждения.

Деформация при разрыве (рис. 4) для пленок на основе тирана с разными отвердителями монотонно снижается с увеличением времени отверждения, причем особенно быстро ϵ_p убывает в первые 1–2 часа отверждения. В дальнейшем скорость уменьшения ϵ_p ощутимо снижается и при временах отверждения, больших 5ч, остается почти неизменной для отвердителей УП-583Д и ДЭТА, а для отвердителя ПО-300 снижение деформационной способности композитов продолжается во всем исследованном временном интервале. Из рис. 4 также следует, что изменение концентрации отвердителя и введение в композицию ускорителя УП-606/2 заметно влияют на величину ϵ_p только в первые 24 ч отверждения.

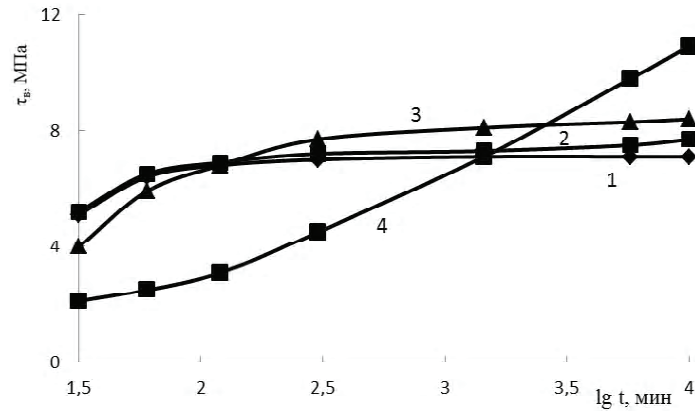


Рисунок 2 – Зависимость адгезионной прочности при сдвиге (τ_b) от времени отверждения для композиций на основе тирана, отвержденных ДЭТА (1), ДЭТА+УП-606/2 (2), УП-583Д (3) и ПО-300 (4). Содержание отвердителей составляет 20 (2), 25 (1), 30 (3) и 50 (4) масс. ч. на 100 масс. ч. тирана. Концентрация ускорителя УП-606/2 равна 5 масс. ч.

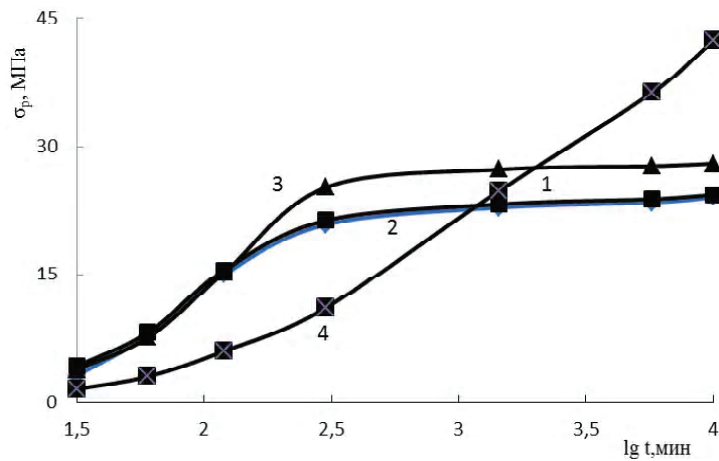


Рисунок 3 – Зависимость когезионной прочности при растяжении (σ_p) от времени отверждения для композиций, отвержденных ДЭТА (1), ДЭТА+УП-606/2 (2), УП-583Д (3) и ПО-300 (4). Содержание отвердителей составляет 25 (1), 20 (2), 30 (3) и 50 (4) масс. ч. на 100 масс. ч. тирана. Концентрация ускорителя УП-606/2 равна 5 масс. ч.

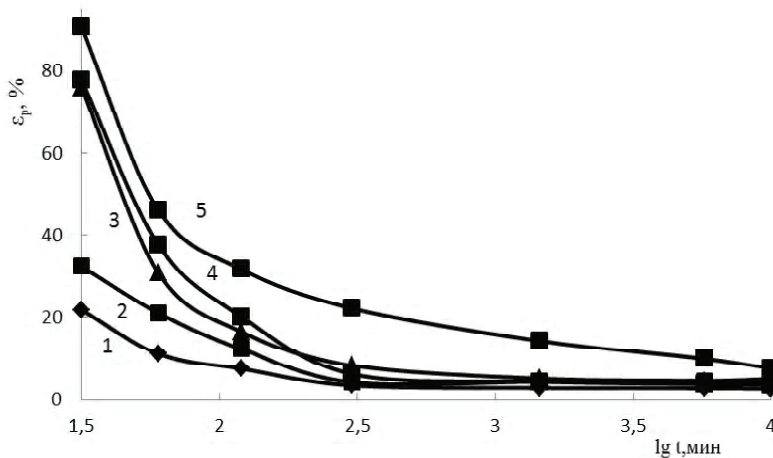


Рисунок 4 – Зависимость деформации при разрыве (ϵ_p) от времени отверждения для композиций, отвержденных ДЭТА (1,2), ДЭТА+УП-606/2(3), УП-583Д (4) и ПО-300 (5). Содержание ДЭТА составляет 20(1,3) и 25(3) масс. ч. на 100 масс. ч. тирана. Концентрация ускорителя УП-606/2 равна 5 масс. ч.

На рис. 5 приведены температурные зависимости тангенса угла механических потерь и динамического модуля упругости для образцов с разным временем отверждения. Видно, что по мере увеличения времени отверждения максимальная величина $\text{tg } \delta_m$ уменьшается, что связано с образованием более плотной химической шивки. Динамический модуль упругости с увеличением времени отверждения возрастает во всем исследованном температурном интервале, особенно отчетливо это проявляется в стеклообразном состоянии образцов.

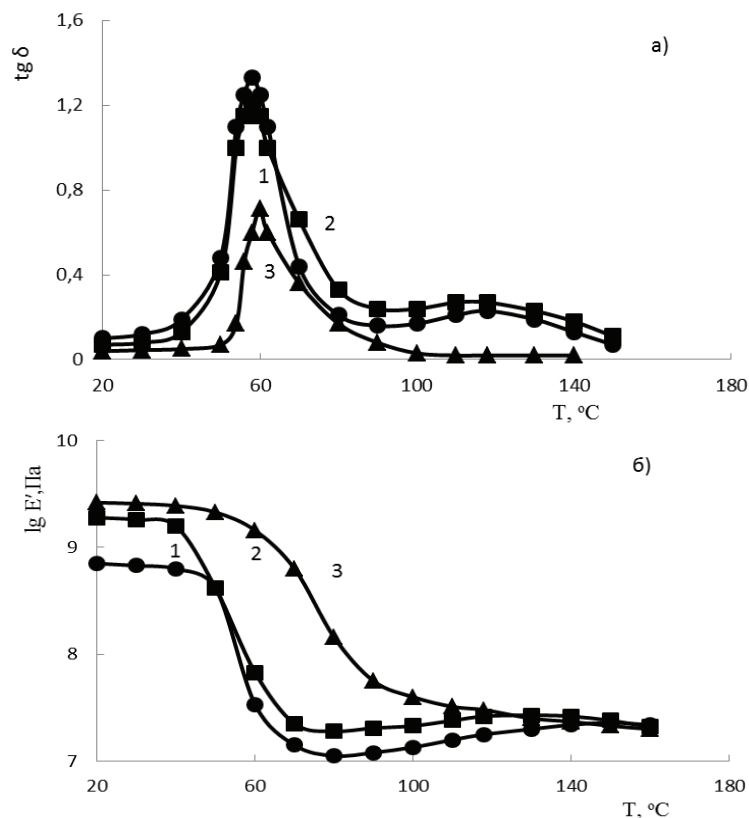


Рисунок 5 – Температурные зависимости тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ (а) и логарифма динамического модуля упругости E' (б) для композиций, отвержденных УП-583Д в течение 2(1), 24(2) и 168 (3) ч. Содержание УП-583Д составляет 30 масс. ч. на 100 масс. ч. тирана.

При анализе зависимостей $\text{tg } \delta - T$ обращает на себя внимание (рис. 5а) следующий экспериментальный факт. Для образцов, отвержденных в течение относительно небольших времен (2 и 24 ч), после прохождения основного максимума $\text{tg } \delta$ вначале достаточно быстро снижается. Затем при температуре выше 90 $^{\circ}\text{C}$ падение $\text{tg } \delta$ прекращается, и в диапазоне 100...150 $^{\circ}\text{C}$ наблюдается меньший по интенсивности второй более широкий максимум, после которого $\text{tg } \delta$ снова уменьшается. Такой характер поведения может быть объяснен тем, что после расстеклования полимера ускоряется молекулярная подвижность, которая способствует процессу доотверждения. На взаимодействие непрореагировавших при отверждении тиоглицидиловых групп тирана и аминных групп отвердителя расходуется часть подводимой тепловой энергии, что находит свое отражение в образовании вторичного максимума. Другим подтверждением реакции доотверждения является увеличение в температурном интервале 90...125 $^{\circ}\text{C}$ динамического модуля упругости (рис. 5б).

ВЫВОДЫ

Таким образом, изменением химической природы отвердителей можно достаточно эффективно регулировать скорость отверждения тиранов и комплекс адгезионных, деформационно-прочностных и динамических механических свойств композитных материалов, формируемых на их основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баурова, Н. И. Применение полимерных композиционных материалов при производстве и ремонте машин : учебное пособие / Н. И. Баурова, В. А. Зорин. – Москва : МАДИ, 2016. – 264 с. – Текст : непосредственный.
2. Холодников, Ю. В. Комплекс ремонтных технологий полимерными композитами для технологического оборудования и строительных конструкций / Ю. В. Холодников. – Текст : непосредственный // Композитный мир. – 2022. – № 2 (99). – С. 46–56.
3. Кочергин, Ю. С. Свойства клеевых композиций на основе тирана / Ю. С. Кочергин, Л. Д. Карат, Т. И. Григоренко. – Текст : непосредственный // Клеи. Герметики. Технологии. – 2011. – № 12. – С. 2–7.
4. Kochergin, Yu. S. Properties of adhesive compositions based on thiirane / Yu. S. Kochergin, L. D. Karat, T. I. Grigorenko. – Текст : непосредственный // Polymer Sci., Ser. D. – 2012. – Volume 5. – No. 3. – P. 150–154.
5. Кочергин, Ю. С. Свойства клеевых композиций на основе смесей тиранов и оксиранов / Ю. С. Кочергин, Л. Д. Карат, Т. И. Григоренко. – Текст : непосредственный // Клеи. Герметики. Технологии. – 2013. – № 2. – С. 8–12.
6. Малкин, А. Я. Методы измерения механических свойств полимеров / А. Я. Малкин, А. А. Аскадский, В. В. Коврига. – Москва : Химия, 1978. – 336 с. – Текст : непосредственный.

Получена 13.01.2023

Принята 27.01.2023

Ю. С. КОЧЕРГИН ^a, Л. Д. КАРАТ ^b, В. В. ЗОЛОТАРЬОВА ^a РЕГУЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ТІРАНА ШЛЯХОМ ЗМІНИ ХІМІЧНОЇ ПРИРОДИ ЗАТВЕРДЖУВАЧІВ

^a ДО ВПО «Донецький національний університет економіки та торгівлі імені Михайла Туган-Барановського», ^b ДП «УкрдержНДІпластмас»

Анотація. Досліджено можливість регулювання швидкості затвердіння, величини адгезійних, деформаційно-міцнісних та динамічних механічних властивостей композиційних матеріалів на основі тіогліцидилового ефіру дифенілолпропану за допомогою аміних затверджувачів різної хімічної природи. Як останні використані діетилентріамін марки ДЕТА, діетилентріамінометилфенол марки УП-583Д і амінополіамід марки ПО-300. Встановлено, що за швидкістю набору адгезійної та когезійної міцності на початковому етапі (протягом першої години) затвердіння композиції, що містять УП-583Д і ДЕТА, істотно перевершують композиції, що затверджуються ПО-300. Введення до складу композиції 2,4,6-трис(диметиламінометил)фенолу (прискорювача марки УП-606/2) несуттєво впливає як на швидкість набору міцності, так і на значення параметра адгезійної міцності. Показано, що деформація при розриві незалежно від типу затверджувача монотонно знижується зі збільшенням часу затвердіння, причому особливо швидко в перші 1–2 години затвердіння. Зміна концентрації затверджувача та введення в композицію прискорювача УП-606/2 помітно впливають на величину деформації при розриві лише в перші 24 години затвердіння. Методом динамічної механічної спектроскопії встановлено, що зі збільшенням часу затвердіння максимальна величина тангенса кута механічних втрат зменшується, що може бути пов'язано з утворенням більш щільної хімічної звивки.

Ключові слова: тіогліцидиловий ефір дифенілолпропану, тіран, аміний затверджувач, адгезійні, деформаційно-міцнісні та динамічні механічні властивості.

YURIY KOCHERGIN ^a, LEONID KARAT ^b, VIKTORIYA ZOLOTAREVA ^a CONTROL OF PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON THIIRANE BY CHANGING THE CHEMICAL NATURE OF HARDENERS

^a State Organization of Higher Professional Education «Donetsk National University of Economics and Trade named after Mikhail Tugan-Baranovsky»,

^b SE «UkrghosNIIplastmass»

Abstract. The possibility of regulating the cure rate, the size of adhesive, deformation-strength and dynamic mechanical properties of adhesive composite materials based on thioglycidyl ether diphenylolpropane using amine hardeners of various chemical nature is investigated. As the latter, diethylenetriamine of the DETA brand, diethylenetriaminomethylphenol of the UP-583D brand and aminopolyamide of the PO-300 brand were used. It was found that the rate of adhesion and cohesive strength at the initial stage (during the first hour) of curing compositions containing UP-583D and DETA significantly exceed compositions cured by-300. The introduction of 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenol (accelerator of the UP-606/2 brand) into the composition has an insignificant effect on both the rate of strength gain and the value of the

adhesive strength parameter itself. It is shown that the deformation at break, regardless of the type of hardener, monotonically decreases with increasing curing time, and especially rapidly in the first 1–2 hours of curing. The change in the concentration of the hardener and the introduction of the UP-606/2 accelerator into the composition significantly affect the amount of deformation at break only in the first 24 hours of curing. By the method of dynamic mechanical spectroscopy, it was found that as the curing time increases, the maximum value of the tangent of the angle of mechanical losses decreases, which may be due to the formation of a denser chemical crosslinking.

Keywords: thioglycidyl ether of diphenylolpropane, thiirane, amine hardener, adhesive, deformation-strength and dynamic mechanical properties.

Кочергин Юрий Сергеевич – доктор технических наук, профессор кафедры товароведения ГО ВПО «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского». Научные интересы: технология и физико-механика полимерных композиционных материалов.

Карат Леонид Дмитриевич – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник ГП «УкрдосНДІІпластмас». Научные интересы: химия и технология олигомерных и высокомолекулярных соединений.

Золотарёва Виктория Владимировна – кандидат технических наук, доцент кафедры товароведения ГО ВПО «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского». Научные интересы: товароведение полимерных и композиционных материалов.

Кочергін Юрій Сергійович – доктор технічних наук, професор кафедри товарознавства ДО ВПО «Донецький національний університет економіки та торгівлі імені Михайла Туган-Барановського». Наукові інтереси: хімія, технологія, фізико-механіка полімерних та композиційних матеріалів.

Карат Леонід Дмитрович – кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник ДП «УкрдержНДІІпластмас». Наукові інтереси: хімія та технологія олігомерних та високомолекулярних сполук.

Золотарьова Вікторія Володимирівна – кандидат технічних наук, доцент кафедри товарознавства ДО ВПО «Донецький національний університет економіки та торгівлі імені Михайла Туган-Барановського». Наукові інтереси: товарознавство полімерних та композиційних матеріалів.

Kochergin Yuriy – D. Sc. (Eng.), Associate Professor, Commodity Science Department, State Organization of Higher Professional Education «Donetsk National University of Economics and Trade named after Mikhail Tugan-Baranovsky». Scientific interests: chemistry, technology, physico-mechanics of polymer and composite materials.

Karat Leonid – Ph. D. (Chemical), Leading Researcher SE «UkrdosNIIplastmass». Scientific interests: chemistry, technology, physico-mechanics of polymer and composite materials.

Zolotarova Viktoriya – Ph. D. (Eng.), Associate Professor, Commodity Science Department, State Organization of Higher Professional Education «Donetsk National University of Economics and Trade named after Mikhail Tugan-Baranovsky». Scientific interests: merchandising of polymeric and composite materials.