

УДОСКОНАЛЕННЯ СПОЖИВЧИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НЕПРОДОВОЛЬЧИХ ТОВАРІВ

УДК 678.686.01:678.7

*Олексій ПИРІКОВ,
Дмитро ЛОЙКО*

ВПЛИВ РІДКОГО КАУЧУКУ НА СПОЖИВЧІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ КЛЕЙОВИХ КОМПОЗИЦІЙ

Модифікація епоксидних смол рідинними полісульфідним і карбоксилатним бутадієновим каучуком широко використовується для покращання їхньої еластичності, стійкості до ударів і тріщин, статичної та динамічної адгезивної міцності¹.

Проте на сьогодні відсутні відомості про порівняльний вплив цих видів каучуку на властивості епоксидних полімерів (ЕП), а також дані про їхнє сумісне використання для модифікації епоксидів, що й зумовило мету дослідження.

Як епоксидний олігомер (ЕО) використано промислову діанову смолу ЕД-20. Із полісульфідних видів каучуку вибрано рідкий тіокол марки I (в'язкість 28 Па·с при 25 °С; вміст сульфгідрильних груп – 3.1 %). Із бутадієнових карбоксилатних видів каучуку використано рідкий полімер бутадієну СКД-КТРА (в'язкість 24.5 Па·с при 25 °С;

¹ *Зайцев Ю.С.*, Кочергин Ю.С., Пактер Н.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. – К.: Наукова думка, 1990. – 200 с.; *Белов Б.И.* Жидкие каучуки // Энциклопедия полимеров. – 1972. – Т. 1. – С. 778-789; *Ли Х.*, Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам: Пер. с англ. – М.: Энергия, 1973. – 416 с.; *Шилдз Дж.* Клеящие материалы: Справочник: Пер. с англ. / Под ред. В.П. Батизата. – М.: Машиностроение, 1980. – 368 с.

молекулярна маса (ММ) – 2800; масова доля карбоксильних груп – 2.9 %) та його співполімер з нітрилом акрилової кислоти СКН–30 КТРА (ММ – 3200; вміст акриловонітрильних груп – 27.3 %, карбоксильних – 2.9 %).

Поєднання тіоколу з ЕО відбувалося при температурі 60 °С і тривалому перемішуванні. Для забезпечення максимального ефекту модифікації карбоксилатний каучук поєднано з ЕО проведенням попередньої реакції етерифікації (ПРЕ) між епоксидними та карбоксильними групами при 160 °С протягом двох годин².

Тверднення композицій проведено діетилтриаміном (ДЕТА) і поліоксипропилентриаіном марки *Джеффамін Т-403* виробництва компанії *Huntsman Chemicals* (США, Англія) за режимами I (22 °С/240 год) і II (22 °С/24 год+120 °С/3 год).

ДЕТА – один із найпоширеніших і добре вивчених отверджувачів у складі епоксидних композицій – характеризується високою реакційною здатністю, малим стехіометричним коефіцієнтом (0.48) та в'язкістю ~ 0.2 Па·с. Отверджувач *Джеффамін Т-403* – новий на вітчизняному ринку, його властивості досліджено недостатньо. Він, навпаки, має малу реакційну здатність і велику життєздатність (330 хв наважки 200 г при кімнатній температурі), великий стехіометричний коефіцієнт (~ 0.2) і малу в'язкість (~ 0.08 Па·с). Очевидно, така суттєва різниця у їхній реакційній здатності повинна привести до формування різної фазової структури епоксидно-каучукових сумішей і відповідно до різних фізико-механічних та адгезивних властивостей.

Механічні властивості вивчено при одноосьовому розтягуванні (руйнівна напруга σ_p і деформація при розриві ϵ_p) і виміряно на динамометрі типу Полянi³ при швидкості деформування 3.83–10⁻⁵ м/с. Модуль пружності *E* розраховано за нахилом початкової ділянки кривої розтягування σ - ϵ . Міра роботи руйнування A_p – площа під кривою розтягування. Визначено температуру склування T_c ⁴. Об'єкти дослідження – плівки товщиною 100–150 мкм, отримані при твердненні епоксидних композицій між двома полірованими поверхнями металевих плит, покритих тонким шаром антиадгезиву. Паралельно досліджено блокові зразки стандартних розмірів за ДСТУ 11262–80 (тип 2)

² Зайцев Ю.С. ... 200 с.; Гольдберг М.М. Материалы для лакокрасочных покрытий. – М.: Химия, 1972. – 344 с.; Кулик Т.А., Ю.С. Кочергин, Ю.С. Зайцев и др. – Влияние жидких каучуков на физико-механические свойства эпоксидных полимеров // Пластмассы. – 1985. – № 4. – С. 25-27.

³ Кочергин Ю.С., Аскадский А.А., Зайцев Ю.С. и др. – Исследование эпоксидных полимеров на основе диглицидилового эфира резорцина, модифицированного низкомолекулярным каучуком // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1983, Т. 25. – № 12. – С. 2536-2540.

⁴ Малкин А.В., Аскадский А.А., Коврига В.В. – Методы измерения механических свойств полимеров. – М.: Химия. – 1978. – 336 с.

на випробувальній універсальній машині *UTS-10* (ФРН) при швидкості розтягування $10^{MM}/_{XB}$ ($1.67 \cdot 10^{-4} M/c$).

Адгезивну міцність клейових з'єднань зразків при зсуві τ_b і рівномірному відриві $\sigma_{p.v.}$ визначено за ДСТУ 14759–69 і 14760–69 відповідно; межу міцності при стискуванні $\sigma_{ст}$ – за ДСТУ 14651–82, питому в'язкість – за ДСТУ 4647–80.

На міцність плівкових зразків впливає тип каучуку, його кількість і вид отверджувача (рис. 1). Зазвичай така залежність носить екстремальний характер. Виняток становить лише залежність σ_p – c для ЕП, модифікованих каучуком СКН–30 з використанням отверджувача *T-403*. Решта концентраційних залежностей для цього отверджувача мають розмитий максимум σ_p . Для термооброблених зразків останній практично не проявляється. Для зразків, отверджених *ДЕТА*, максимумами σ_p , навпаки, чітко виражені, а їхні положення та величина залежать від типу каучуку.

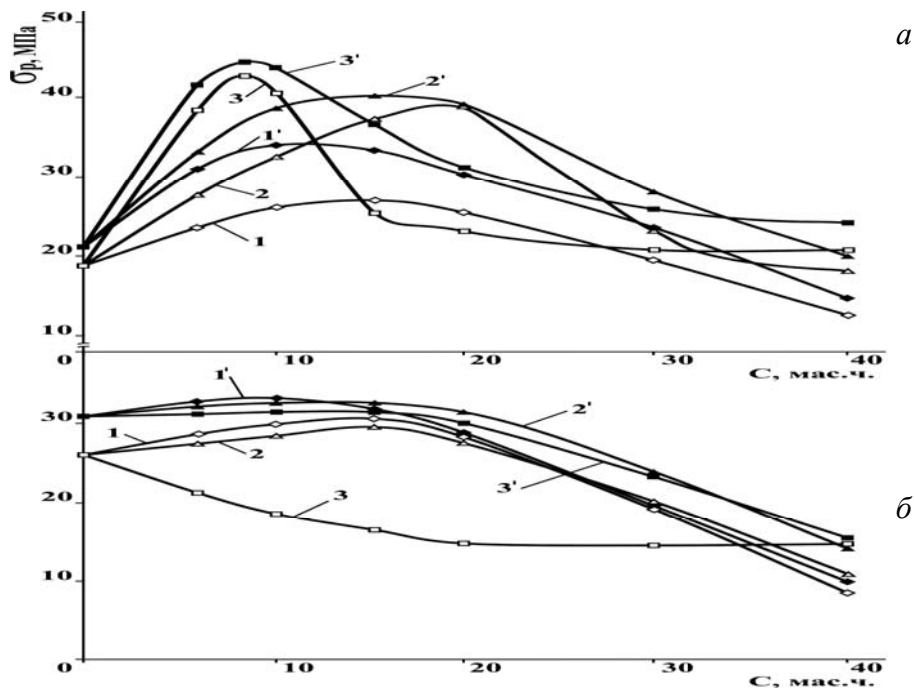


Рис. 1. Залежність міцності плівкових зразків від концентрації каучуку при розтягуванні: тіоколу (1,1'); СКД–КТРА (2,2'); СКН–30 КТРА (3,3'). Отверджувачі *T-403* (а) і *ДЕТА* (б) за режимами I (1–3) та II (1'–3')

Найменший ефект зміцнення проявляється для тіоколу (збільшення σ_p у точці максимуму становить 50 % порівняно з вихідним зразком, який не містить модифікатора), найбільший (у 2.5 раза) – для каучуку СКН–30 КТРА. Внаслідок термообробки величина σ_p зростає (суттєво для тіоколу й найменше для СКД–КТРА), а положення максимуму зміщується в бік менших концентрацій каучуку.

Відбуваються певні зміни з деформацією розтягування (ϵ_p) плівкових зразків (рис. 2). З підвищенням вмісту модифікатора для

бутадієнового каучуку деформаційна здатність зростає інтенсивніше, ніж для тіоколу. При цьому на характер залежності ε_p – c впливає також хімічна природа отверджувача. Для поліоксипропілентриаміну максимальне збільшення деформації притаманне для олігобутадієну СКД, а для зразків, отверджених ДЕТА, – ЕП, що містить співполімер СКН–30 при концентрації модифікатора 40 і 60 мас. ч. ЕО.

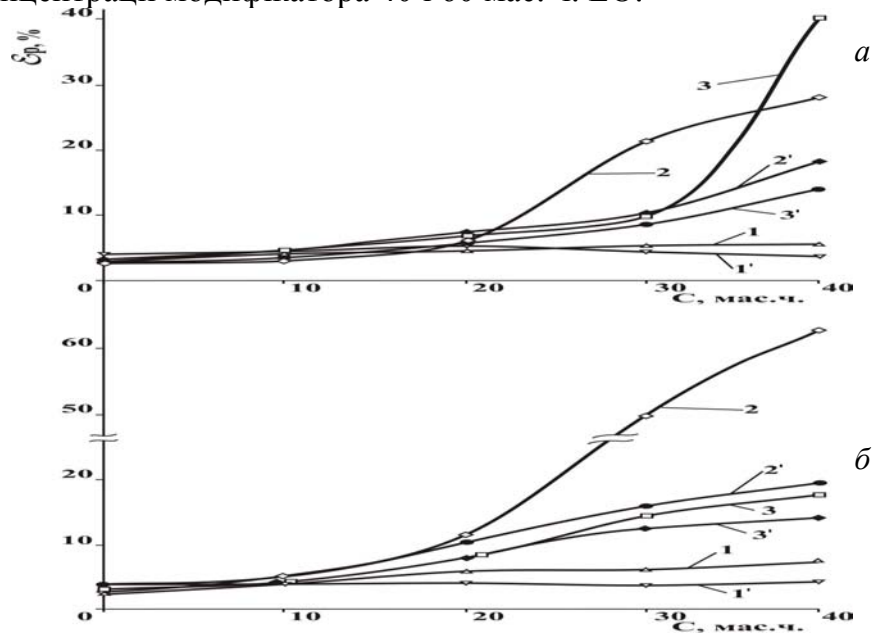


Рис. 2. Залежність деформації при розтягуванні плівкових зразків від концентрації тіоколу (1,1'); СКД (2,2'); СКН–30 (3,3'). Отверджувачі Т–403 (а) і ДЕТА (б) за режимами І (1–3) і ІІ (1'–3')

Завдяки вищій деформаційній здатності, зразки, модифіковані олігобутадієновим каучуком, мають набагато більшу величину руйнування порівняно з тими, що містять тіокол (рис. 3). Особливо чітка перевага проявляється при $C > 20$ мас. ч., причому при вищих концентраціях для зразків з тіоколом A_p не тільки не зростає, а навіть дещо зменшується.

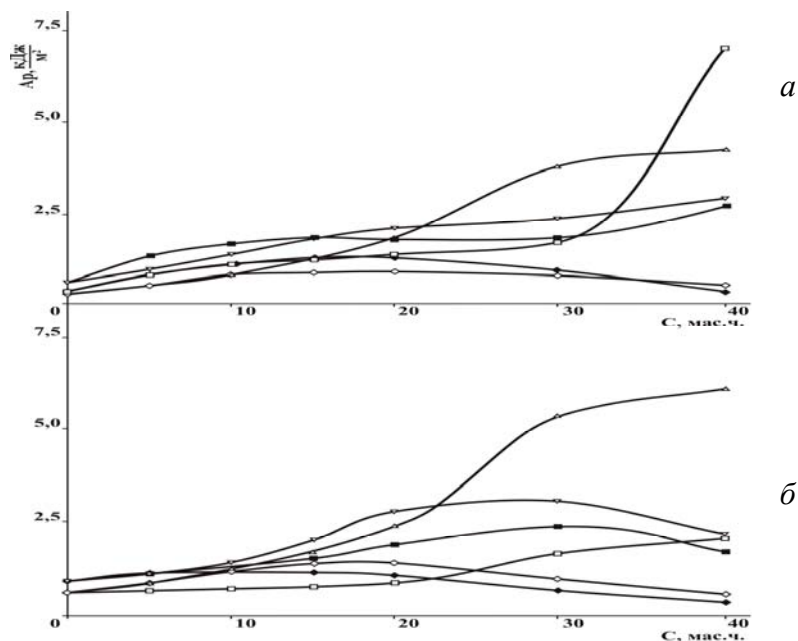


Рис. 3. Залежність роботи руйнування від концентрації тіоколу (1,1'); СКД (2,2'); СКН-30 (3,3') для плівкових зразків на основі ЕП.

Отверджувачі Т-403 (а) і ДЕТА (б) за режимами І (1-3) і ІІ (1'-3')

Для блочних зразків (табл. 1) характер зміни деформаційних властивостей та міцності майже такий, як і для плівок – із зростанням кількості модифікатора істотно збільшується значення деформації для карбоксилатного каучуку на основі олігобутадієну, для тіоколу (отверджувач ДЕТА) при $0 < C < 20$ мас. ч. воно дещо зростає, після зменшується, а з отверджувачем Джеффамін Т-403 значення деформації залишається практично незмінним до $C = 20$ мас. ч., а потім також зменшується. Значення σ_p при більших концентраціях каучуку приблизно однакові для всіх модифікаторів порівняно з міцністю плівкових зразків. Разом з тим різниця у значеннях міцності блокових і плівкових зразків на основі немодифікованого ЕО істотна, але не характерна для модифікованих об'єктів. Для них властивості визначаються переважно формуванням двофазної структури з виділенням частинок каучуку в окрему фазу⁵. Очевидно, в блоковому зразку при його отвердженні формується переважно однофазна структура, яка зумовлює більшу міцність.

Таблиця 1

Властивості блочних зразків епоксидних полімерів, модифікованих каучуком*

⁵ Зайцев Ю.С. ... 200 с.; Исследование ползучести линейных и сетчатых полимеров на основе полиакрилатов и эпоксидных полимеров / А.А. Аскадский, Ю.С. Кочергин, Г.Л. Слонимский и др. // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1978. – № 4(20). – С. 880-887; Бакнэлл К. Разрушение смесей полимеров // Полимерные смеси / Под ред. Д. Пола и С. Ньюмена: Пер. с англ. Ю.К. Годовского. – М.: Мир. – 1981, Т. 2. – С. 99-139.

Показник	Отверджувач	Тип і вміст модифікатора, мас. ч.						
		0	СКН-30		СКД		тіокол	
			20	40	20	40	20	40
σ_p , МПа	<i>T-403</i>	58.2/60.7	27.1/45.3	12.9/16.9	23.6/28.2	13.9/11.5	41.0/52.9	14.2/14.6
	<i>ДЕТА</i>	26.0/41.7	—	—	—	12.1/8.0	40.96/56.4	10.7/17.9
ϵ_p , %	<i>T-403</i>	7.9/11.6	8.9/11.9	68.9/32.7	14.9/10.7	62.5/32.5	7.1/11.7	4.2/5.5
	<i>ДЕТА</i>	1.7(3.9)/5.8	—	—	—	33.8/29.5	7.8/9.6	2.1/5.7
E, МПа	<i>T-403</i>	1159/1005	521/750	239/305	499/514	90/82	781/732	490/380
	<i>ДЕТА</i>	1499/875	—	—	—	64/47	585/738	530/399
$A_p, \frac{\kappa Дж}{м^2}$	<i>T-403</i>	2.9/4.5	1.5/3.6	7.3/3.5	2.7/1.9	6.0/2.1	1.5/4.0	0.4/0.6
	<i>ДЕТА</i>	0.5/1.2	—	—	—	1.9/1.4	1.5/2.3	0.12/0.67
$\sigma_{ст}$, МПа	<i>T-403</i>	90/71	60/66	25/34.5	36/41	17.9/25.7	72.5/74.4	24/25.5
	<i>ДЕТА</i>	131/133	—	—	—	41/59	89/92	42/61

Примітка. * Чисельник – твердження за режимом I, знаменник – за режимом II.

Хімічна стійкість досліджуваних композицій залежить від типу та вмісту каучуку й хімічної природи отверджувача (табл. 2).

Таблиця 2

**Вплив типу та вмісту каучуку на хімічну стійкість
епоксидних полімерів**

Каучук		Отверджу- вач	Прирошення маси після витримки в середовищі, % *		
тип	вміст мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидної смоли		вода	електро- літ	паливне мастило
Тіокол	0	<i>T-403</i>	0.17/0.91	0.18/0.85	0.17/0.68
	20	<i>T-403</i>	0.18/0.71	0.31/0.62	0.21/0.68
	20	<i>ДЕТА</i>	0.18/0.70	0.25/0.63	0.20/0.63
	40	<i>ДЕТА</i>	0.21/0.72	0.25/0.68	0.19/0.71
СКД	20	<i>T-403</i>	0.20/0.65	0.17/0.60	0.18/0.58
	20	<i>ДЕТА</i>	0.31/1.06	0.59/1.15	0.21/1.05
СКН-30	20	<i>T-403</i>	0.40/1.50	0.33/1.21	0.31/1.10
	20	<i>ДЕТА</i>	0.27/1.28	0.22/0.97	0.22/0.87

Примітка. * Чисельник – експозиція 24 год, знаменник – 240 год.

Зміна адгезивної міцності модифікованих композицій також визначається типом каучуку та хімічною природою отверджувача (рис. 4).

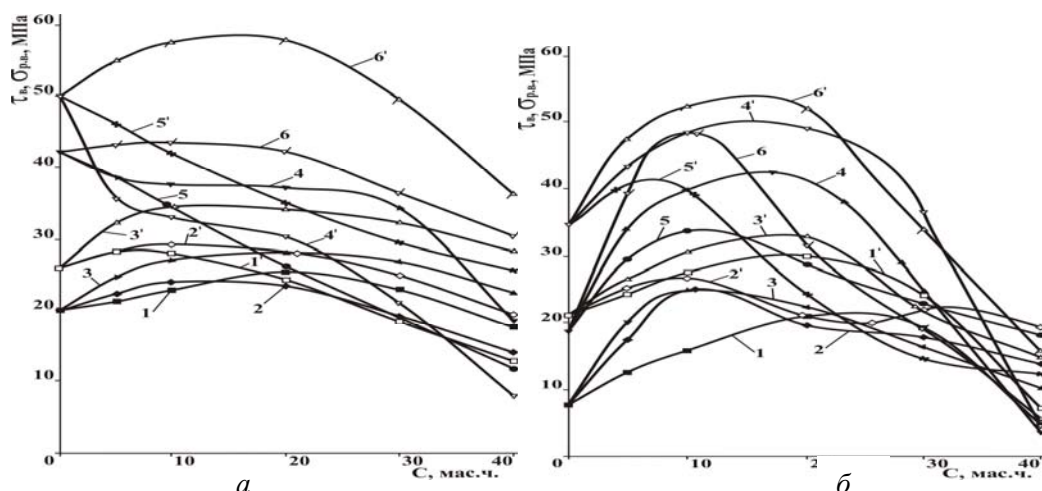


Рис. 4. Залежність $\tau_{\text{в}}$ (1,1'–3,3') і $\sigma_{\text{р.в.}}$ (4,4'–6,6') від концентрації каучуку: тіоколу (1,1',4,4'); СКД (2,2',5,5'); СКН–30 (3,3',6,6') для ЕП. Отверджувачі *T-403* (а) і *ДЕТА* (б) за режимами I (1–6) і II (1'–6')

При використанні *ДЕТА* для всіх типів каучуку спостерігається значне зростання параметрів $\tau_{\text{в}}$ і $\sigma_{\text{р.в.}}$ (майже у 2.5 раза для зразків за режимом I і в 1.5 раза – для термооброблених зразків). За абсолютним значенням найбільші величини адгезивної міцності спостерігаються при введенні каучуку СКН–30, найменші – для СКД (для $\sigma_{\text{р.в.}}$) і тіоколу (для $\tau_{\text{в}}$). Діапазон концентрацій, де характеристики міцності модифікованих зразків перевищують значення вихідних полімерів, також залежить від типу каучуку. Він ширше для тіоколу й СКН–30 та вужчий для СКД, особливо за величиною параметра $\sigma_{\text{р.в.}}$.

Ефект модифікації зразків, отверджених поліоксипропілентриаміном *T-403*, виражений значно слабше. Це зумовлено великими значеннями адгезивної міцності для вихідних (немодифікованих) ЕП порівняно з такими для ЕО, отверджених *ДЕТА*. При модифікації композицій, отверджених *T-403*, досягаються максимальні значення параметрів $\sigma_{\text{р.в.}}$ й $\tau_{\text{в}}$ і більші, ніж при використанні *ДЕТА* (наприклад, для каучуку СКН–30), але відносна величина ефекту для перших в 1.2–1.4 раза менша. При цьому для параметра $\sigma_{\text{р.в.}}$ при введенні каучуку СКД і тіоколу відразу спостерігається значне зменшення адгезивної міцності.

Враховуючи, що теплостійкість зразків, отверджених *T-403*, істотно нижча порівняно з *ДЕТА* (рис. 5), можна зробити висновок, що модифікація ЕП отверджувачем із гнучкими ланцюгами (поліоксипропілентриаміном) недостатньо ефективна.

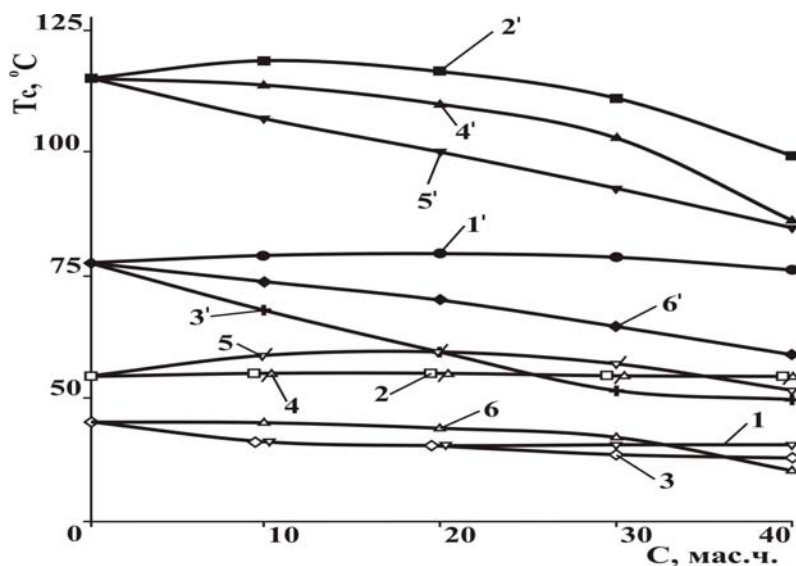


Рис. 5. Залежність T_c від концентрації каучуку СКД (1,1'-2,2'); СКН (3,3',4,4'); тіоколу (5,5',6,6') для ЕП. Отверджувачі *T-403* (1,1',3,3',6,6') і *ДЕТА* (2,2',4,4',5,5') за режимами I (1-6) і II (1'-6')

Доцільне проведення модифікації каучуком жорстких і крихких епоксидних полімерів, оскільки залежність адгезивних властивостей від вмісту каучуку корелює з когезійною міцністю σ_p плівкових, а не блокових зразків. Це зумовлено подібними умовами їх формування в тонкій плівці під тиском, а також на межі з твердою поверхнею.

Отже, для прогнозування параметрів клейових композиційних матеріалів у адгезивному з'єднанні важливими є деформаційно-міцнісні властивості тонких плівок. Оскільки робота руйнування плівкових зразків узгоджується з динамічною міцністю клейових з'єднань, то найбільшу стійкість до удару будуть забезпечувати композиції з олігобутадієновим каучуком СКД-КТРА⁶.

Спільне використання тіоколу та бутадієнового каучуку (рис. 6 і 7) приводить до незначного збільшення деформаційної здатності та адгезивної міцності при рівномірному відриві від зразків, отверджених *ДЕТА* за режимом I. Водночас знижується когезійна міцність і практично не змінюється робота руйнування.

⁶ Бакнелл К.Б. Ударопрочные пластики: Пер. с англ. / Под ред. И.С. Лишанского. – Л.: Химия, 1981. – 327 с.

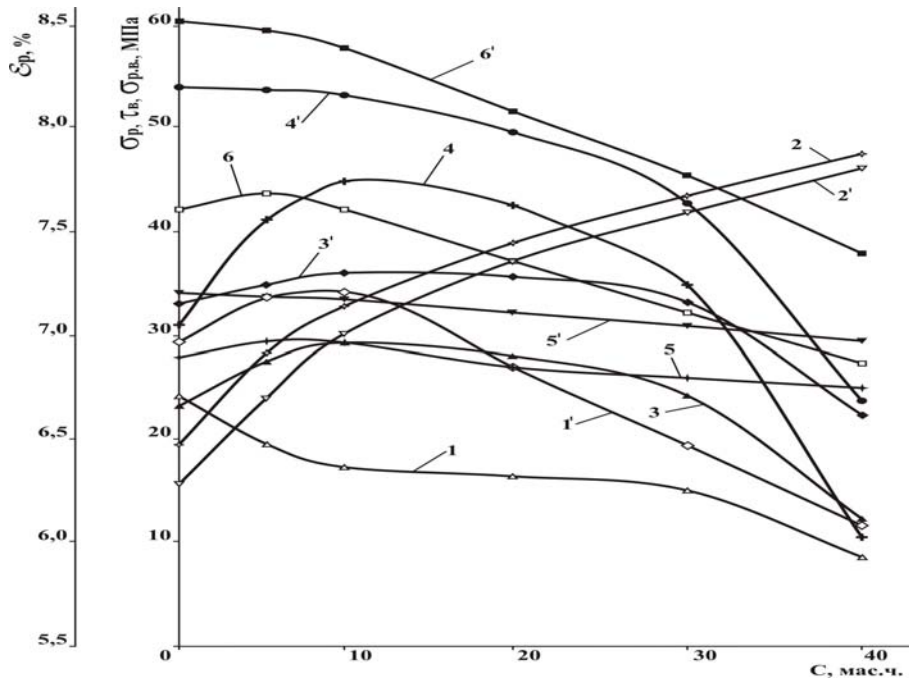


Рис. 6. Залежність σ_p (1,1'); ϵ_p (2,2'); τ_v (3,3',5,5'); $\sigma_{p.v.}$ (4,4',6,6') від кількості тіоколу для продукту реакції етерифікації 80 мас. ч. ЕД-20 і 20 мас. ч. СКН-30. Отверджувачі ДЕТА (1,1'–4,4') і Т-403 (5,5', 6,6') за режимом I (1–6) і II (1–6')

Дослідженнями доведено, що рідкий карбоксилатний бутадієновий каучук є ефективнішим модифікатором ЕП порівняно з полісульфідним каучуком (тіоколами). Бутадієновий каучук забезпечує вищий рівень деформаційних властивостей, роботи руйнування, статистичної та динамічної адгезивної міцності.

Після термообробки зразків, навпаки, спостерігається збільшення σ_p і A_p при малих домішках тіоколу, а $\sigma_{p.v.}$ поступово зменшується.

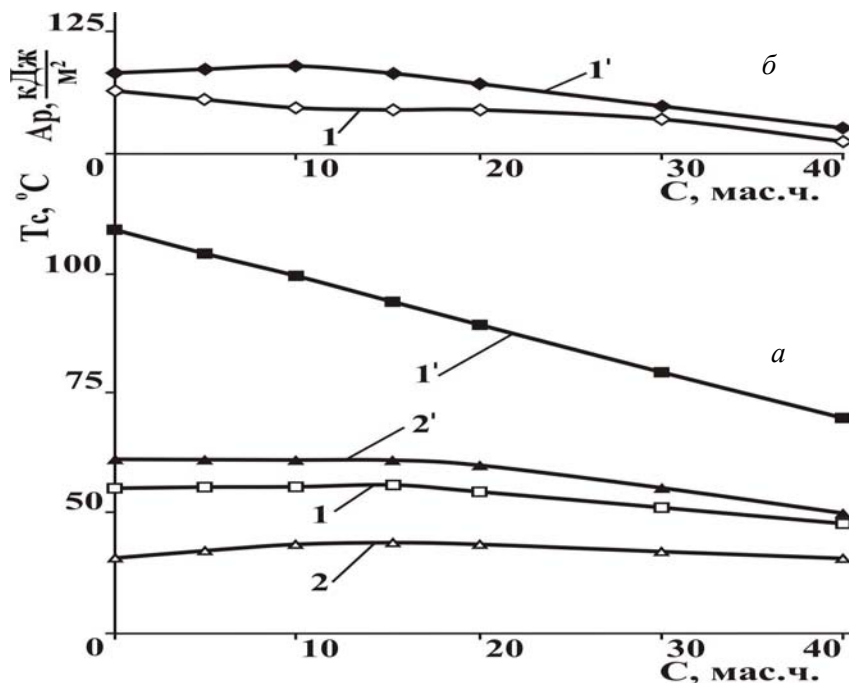


Рис. 7. Залежність T_c (а) і A_p (б) від концентрації гіколу для продукту ПРЕ 80 мас. ч. ЕД – 20 і 20 мас. ч. СКН–30. Отверджувачі ДЕТА (1,1') і Т-403 (2,2') за режимом I (1,2) і II (1',2').

Встановлено, що зміна хімічної природи отверджувача істотно впливає на значення максимальних параметрів епоксидно-каучукових клейових композицій, що відкриває перспективи регулювання їхніх технологічних властивостей без зниження когезійної й адгезивної міцності.

Подальші дослідження будуть направлені на зниження вартості та регулювання комплексу споживчих властивостей клейових композицій з використанням наповнювачів (мінеральних і нанопорошків).