

## РЕГУЛЮВАННЯ СПОЖИВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕПОКСИДНИХ КЛЕЙОВИХ КОМПОЗИЦІЙ ЗА ДОПОМОГОЮ ВІНІЛОКСУ

*Анотація.* Проаналізовано вплив вінілоксу в якості розріджувача на комплекс властивостей епоксидних композицій у порівнянні крезилгліциділовим ефіром марки УП-616. Підкреслені переваги використання вінілоксу для забезпечення більшого розріджувального ефекту і покращення споживних властивостей при збереженні основних фізико-механічних та адгезійних показників.

*Ключові слова:* епоксидні клеї, епоксидні смоли, епоксидний олігомер, споживні властивості, теплофізичні властивості, динамічні механічні властивості, вінілокс, розріджувачі, в'язкість

Popova O.

## REGULATION CONSUMER PROPERTIES EPOXY ADHESIVE THROUGH VINILOKS

*Summary.* Influence viniloksu as diluents for complex properties of epoxy compositions compared krezylhlitsydilovym ether mark UP-616. Highlighted the benefits of using viniloks dilution for greater effect and improve the consumer properties while maintaining the basic physical, mechanical and adhesive performance.

*Keywords:* epoxy adhesives, epoxy resins, epoxy oligomer, consumer properties, thermal properties, dynamic mechanical properties, viniloks, diluents, viscosity

### 1. Вступ

Середньорічні світові темпи росту виробництва епоксидних смол у 2009 році склали 4% на рік, темпи споживання 7-8%. Головним чином епоксидні смоли використовуються для виробництва лакофарбових виробів (до 30% всього об'єму використання епоксидних смол), полімерних клеїв і компаундів, на виробництво яких використовується близько 25% смол, електроізоляційних матеріалів.

Сучасний світовий ринок епоксидних клеїв характеризується широким асортиментом, зростанням витрат на екологічну безпеку, посиленням конкуренції на ринку збуту, зниженням цінової конкурентоспроможності клейових композицій. Зміни в структурі світового виробництва і споживанні епоксидних клеїв призвели до перебудови провідних виробників епоксидних смол.

Сьогодні в Україні спостерігається підвищений попит на епоксидні клеї.

### 2. Мета

Метою статті є дослідження споживних властивостей епоксидних полімерів, які містять в якості активного моноепоксидного розріджувача вінілокс і смоли на його основі.

### 3. Результати

Якість епоксидних клейових композицій можна представляти як ступінь відповідності комплексу властивостей вироблених на певний час конкретним потребам, вимогам, що визначають придатність до застосування. Споживні властивості епоксидних клеїв – це властивості, які проявляються безпосередньо під час використання в процесі експлуатації. Епоксидні клейові композиції мають комплекс споживних властивостей – адгезійних, механічних, експлуатаційних, конструкційних та ін. Найбільш важливим фактором, який впливає на

формування споживних властивостей епоксидних клеїв – це компоненти, які застосовуються при їх виробництві.

Покращення споживних і санітарно-гігієнічних властивостей епоксидних клейових композицій у теперішній час є актуальним питанням.

В технології епоксидних композицій розріджувачі використовуються головним чином для зниження в'язкості систем. При цьому деякі типи розріджувачів у затвердженій композиції виконують функцію модифікатора, регулюючи в визначених межах фізико-механічні та експлуатаційні властивості.

За хімічною будовою та активністю, де епоксидними смолами та твердниками, розріджувачі можна розділити на три типи [1]: нереакційноздатні; реакційноздатні, що містять епоксидні групи; реакційноздатні, що містять неепоксидні функціональні групи.

Як правило, нереакційноздатні (наприклад, дібутилфталат) розріджувачі при низьких концентраціях мають незначний вплив на фізико-механічні властивості. По мірі підвищення концентрації розріджувача погіршуються властивості затвердженої системи. При цьому частина розріджувачів може виділятися в процесі затвердження, що призводить до збільшення усадки та погіршення адгезії.

Розріджувачі, що містять епоксидні групи, можна розділити на 2 класи: моноепоксидні розріджувачі та низьков'язкі епоксидні смоли.

Моноепоксидні розріджувачі знижують в'язкість композиції та підвищують час її життя, їх використовують для поліпшення змочуючої здатності композицій і можливості введення більшої кількості наповнювача. Істотним недоліком моноепоксидних розріджувачів є висока летючість та токсичність.

З метою регулювання в'язкості та фізичних властивостей полімерів можуть бути використані ді- або поліепоксидні реакційноздатні розріджувачі. При цьому такі розріджувачі з коротким ланцюгом і циклічною структурою надають незначний вплив на температуру склування затверджених композицій. Лінійні аліфатичні діепоксидні розріджувачі з більшою довжиною ланцюга знижують температуру теплової деформації затверджених систем.

Реакційноздатні неепоксидні розріджувачі є низьков'язкими затверджувачами, а також сполуками, які можуть реагувати з затверджувачами.

Як вже відзначалось, низьков'язкі розріджувачі відрізняються підвищеною летючістю та токсичністю, що ускладнює роботу з композиціями, в котрих вони присутні.

ЕО. Затвердження композицій проводили діетилентриаміном ДЕТА за режимом 22 °С / 240 год (I – холодне затвердження) та 22 °С / 24 год + 120 °С / 3 год (II – затвердження з термообробкою).

Міцність при розтягуванні ( $\sigma_p$ ) та деформацію при розриві ( $\epsilon_p$ ) вимірювали на динамометрі типу Поляни [4] при швидкості розтягування  $3,8 \cdot 10^{-5}$  м/с. Модуль пружності (E) розраховували за нахилом початкової ділянки кривої  $\sigma - \epsilon$ . Мірою роботи руйнування ( $A_p$ ) служила площа під кривою розтягування. Температуру склування ( $T_c$ ) визначали при постійному розтягуючому навантаженні 1 МПа на приладі, описаному в роботі [4]. Міцність при стискуванні ( $\sigma_{сж}$ ) визначали за ГОСТ 4651-82.

Адгезійну міцність при зсуві ( $\tau_b$ ) та відриві ( $\sigma_{отр}$ ) визначали за ГОСТ 14759-69 та ГОСТ 14760-69.

Таблиця 1

**Залежність в'язкості епоксидних композицій від концентрації розріджувачів**

Найменування розріджувача	Концентрація розріджувача, мас. ч. <sup>1)</sup>				
	0	2,5	5	10	20
Вінілокс	820 <sup>2)</sup>	447	265	132	50
УП-616	820	485	293	208	93

<sup>1)</sup> в секундах;

<sup>2)</sup> на 100 мас. ч. епоксидної смоли Епикотек-828.

Тому пошук нових видів цього класу сполук викликає безперечний інтерес. У цьому напрямку досліджень привертає увагу високоактивний біфункціональний мономер 2-(вінілокси) етоксиметилоксиран (технічна назва „вінілокс”) [2,3]. Це стабільна нетоксична рідина. Вінілокс може бути легко очищений перегонкою до потрібної чистоти.

З погляду на вищевикладене, були проведені системні дослідження впливу вінілоксу на комплекс технологічних, фізико-механічних та адгезій-

Динамічні механічні характеристики (динамічний модуль пружності  $E'$ , модуль втрат  $E''$ , тангенс кута механічних втрат  $\tan \delta$ ) вимірювали на установці ДМА 983 термоаналітичного комплексу DuPont 9900. На блоці Dual Sample 912 цього ж комплексу методом диференційної скануючої калориметрії визначали теплофізичні властивості (температуру початку реакції  $T_b$ , температуру максимальної швидкості реакції  $T_m$  та тепловий ефект реакції Q).

Таблиця 2

**Вплив розріджувачів на теплофізичні властивості епоксидних полімерів**

Рецептура, мас. ч	Q, Дж/г	$T_c^H$ , °С	$T_m$ , °С	$T_c$ , °С
Епикотек-828-100 ДЕТА - 12	350,7	55,74	94,84	100,86
Епикотек-828-100 Вінілокс - 20 ДЕТА - 12	392,1	68,05	97,83	62,85
Епикотек-828-100 УП - 616 ДЕТА - 15	388,1	64,18	98,35	77,35

них властивостей епоксидних композицій у порівнянні з, широко вживаним на практиці, крезилгліциділовим ефіром марки УП-616.

В якості епоксидного олігомеру (ЕО) була використана промислова діанова смола марки Епикотек-828. Поєднання смоли з розріджувачем проводили при кімнатній температурі. Вміст розріджувача варіювали від 0 до 20 мас. ч. на 100 мас. ч.

Молекулярну масу ділянки ланцюга між вузлами зшивання  $M_c$  розраховували за величиною модуля високоеластичності, який вимірювали при температурі  $T = T_c + 50$  К (де  $T_c$  – температура склування), за формулою [2]:

$$M_c = 3\rho RT/E_{в,э}$$

де R – універсальна газова постійна, T – абсолютна температура,  $\rho$  – густина полімера.

Густина вузлів хімічної сітки  $n_c$  розраховували за формулою:

$$n_c = \rho / M_c.$$

В'язкість композицій визначали за допомогою вискозиметру ВЗ-246 з діаметром сопла 4 мм.

Оскільки однією з головних функцій розріджувачів є зниження в'язкості епоксидних смол, то була досліджена залежність в'язкості композицій від вмісту вінілоксу та УП-616.

Дані таблиці 1 свідчать, що вінілокс має більшу розріджувальну здатність і менші значення в'язкості у всьому вивченому діапазоні концентрацій розріджувачів.

Методом динамічної скануючої калориметрії встановлено, що додавання розріджувачів призводить до збільшення теплового ефекту реакції, а са-

розриві, робота руйнування, міцність при зсуві клейових з'єднань для вінілоксу, міцність при стискуванні та міцність при зсуві клейових з'єднань для УП-616) монотонно зростають зі збільшенням вмісту розріджувача. Температура склування, навпаки, монотонно зменшується.

Аналізуючи динамічні механічні властивості, які представлені в таблиці 4, слід звернути увагу на наступні експериментальні факти. Отримані дані показують, що введення розріджувачів призводить до помітного збільшення динамічного модуля пружності в склоподібному стані, особливо значний ефект для вінілокса. Це можна пояснити утворенням додаткових зв'язків між молекулами системи за рахунок більшої їх рухливості в присутності розріджувача.

Таблиця 3

**Вплив розріджувачів на властивості епоксидних полімерів<sup>1)</sup>**

Показники властивостей	Концентрація розріджувача, мас. ч. <sup>2)</sup>								
	Вінілокс					УП - 616			
	0	5	10	15	20	5	10	15	20
Міцність при розтягуванні $\sigma_p$ , МПа	<u>44</u> <sup>3)</sup> 58	<u>55</u> 65	<u>60</u> 71	<u>55</u> 76	<u>48</u> 70	<u>47</u> 66	<u>50</u> 66	<u>52</u> 63	<u>51</u> 60
Деформація при розриві, $\varepsilon_p$ , %	<u>2,1</u> 3,0	<u>2,4</u> 3,4	<u>2,8</u> 4,1	<u>3,1</u> 4,1	<u>3,8</u> 4,3	<u>1,9</u> 3,0	<u>2,3</u> 3,0	<u>2,4</u> 2,8	<u>2,3</u> 2,4
Модуль пружності, Е, ГПа	<u>0,98</u> 1,25	<u>1,1</u> 1,3	<u>1,5</u> 1,55	<u>1,3</u> 1,55	<u>1,0</u> 1,48	<u>0,99</u> 1,2	<u>1,4</u> 1,5	<u>1,31</u> 1,43	<u>0,98</u> 1,39
Робота руйнування, $A_p$ , кДж/м <sup>2</sup>	<u>0,55</u> 1,04	<u>0,79</u> 1,75	<u>1,00</u> 1,75	<u>1,02</u> 1,81	<u>1,06</u> 1,80	<u>0,54</u> 1,19	<u>0,69</u> 1,17	<u>0,75</u> 1,06	<u>0,72</u> 0,86
Міцність при стискуванні, $\sigma_{сж}$ , МПа	<u>93</u> 116	<u>98</u> 116	<u>105</u> 118	<u>104</u> 116	<u>101</u> 112	<u>105</u> 115	<u>112</u> 124	<u>118</u> 127	<u>120</u> 128
Температура склування, $T_c$ , °С	<u>56</u> 106	<u>56</u> 105	<u>54</u> 101	<u>51</u> 89	<u>46</u> 57	<u>56</u> 106	<u>55</u> 102	<u>53</u> 99	<u>49</u> 68
Міцність при відриві, $\sigma_{отр}$ , МПа	<u>21,2</u> 28,6	<u>26,3</u> 38,8	<u>24,6</u> 39,5	<u>21,2</u> 37,9	<u>17,5</u> 36,5	<u>22,3</u> 36,4	<u>23,1</u> 35,7	<u>23,0</u> 33,1	<u>22,7</u> 30,8
Міцність при зсуві, $\tau_v$ , МПа	<u>9,9</u> 15,8	<u>17,4</u> 21,7	<u>19,7</u> 23,5	<u>20,5</u> 25,7	<u>21,1</u> 26,5	<u>16,3</u> 23,0	<u>19,3</u> 22,8	<u>20,9</u> 22,9	<u>21,4</u> 22,4

<sup>1)</sup> на основі смоли Epikote-828, затвердженою ДЕТА;

<sup>2)</sup> на 100 мас. ч. епоксидної смоли;

<sup>3)</sup> у чисельнику – затвердження за режимом I; у знаменнику – за режимом II.

ма реакція в присутності розріджувачів починається при більш високій температурі (таблиця 2). В більшій мірі це властиво композиціям, що містять вінілокс.

Більш вагомо розріджувачі впливають на температуру склування затверджених систем. При цьому у всьому дослідженому інтервалі концентрацій розріджувачів, особливо вінілокс, мають пластифікуючий вплив на епоксидну матрицю, яка утворена базовою рецептурою (Epikote-828+ДЕТА).

В той же час, як видно з даних таблиці 3, залежність механічних, адгезійних властивостей і температури склування від концентрації розріджувачів не для всіх параметрів є монотонною.

Для ряду характеристик спостерігається екстремальна залежність з утворенням максимумів для різних параметрів при різному вмісті розріджувачів. Разом з тим, ряд параметрів (деформація при

Після термообробки динамічний модуль пружності (Е) знижується, особливо помітно для базового полімеру та того, що містить УП-616. Цю ситуацію можливо пояснити тим, що додаткові поперечні зв'язання, що утворюються в затвердженій системі в результаті дії підвищених температур, перешкоджають більш щільній упаковці рухливих елементів макромолекулярного ланцюга. Це призводить до зменшення міжмолекулярної взаємодії і, як наслідок, впливає на падіння модуля.

Модуль високоеластичності, що вимірювався при температурі  $T_c + 50^\circ\text{C}$ , зменшується з додаванням розріджувачів, особливо помітно для зразків, що пройшли термообробку.

При додаванні розріджувача молекулярна маса ділянок ланцюга між вузлами зв'язання  $M_c$  підвищується, а густина хімічної сітки  $n_c$  знижується у порівнянні з базовим зразком.

## Вплив розріджувачів на динамічні механічні властивості епоксидних полімерів

Найменування показників властивостей	Базовий полімер <sup>1)</sup>	Розріджувач	
		Вінілокс	УП-616
Динамічний модуль пружності $E'$ , ГПа, при 25°C	<u>1,53</u> <sup>2)</sup>	<u>2,52</u>	<u>2,12</u>
	1,14	2,50	1,42
Модуль високоеластичності $E_{В.Е.}$ , МПа	<u>16,15</u>	<u>14,71</u>	<u>12,90</u>
	55,74	26,43	32,01
Молекулярна маса ділянки ланцюга між вузлами зшивання $M_c$ , кг/кмоль	<u>650,6</u>	<u>695,7</u>	<u>813,72</u>
	231,22	401,5	328,10
Густина вузлів поперечних зв'язків $\rho_c$ , кмоль/м <sup>3</sup>	<u>1,69</u>	<u>1,58</u>	<u>1,35</u>
	4,75	2,74	3,35
Температура початкової ділянки переходу зі склоподібного стану в високоеластичний, $T_c^H$ , °C	<u>67,1</u>	<u>45,5</u>	<u>57,2</u>
	117,2	59,8	68,8
Температура кінцевої ділянки переходу зі склоподібного стану в високоеластичний, $T_c^K$ , °C	<u>76,8</u>	<u>64,7</u>	<u>71,6</u>
	139,5	80,80	94,9
Максимальне значення тангенса кута механічних втрат $Ttg\delta_m$ , °C	<u>1,205</u>	<u>0,9223</u>	<u>0,9719</u>
	0,6262	0,5204	0,5138
Температура $Ttg\delta_m$ , °C	<u>78,31</u>	<u>66,26</u>	<u>72,87</u>
	139,8	80,48	95,09
Максимальний модуль втрат, $E''_m$ , МПа	<u>284,1</u>	<u>326,5</u>	<u>303,7</u>
	139,7	259,5	156,9
Температура $T_{E''_m}$	<u>73,41</u>	<u>58,92</u>	<u>66,46</u>
	132,8	73,1	84,58

<sup>1)</sup> смола Ерікоте-828– 100 мас. ч.+ твердник ДЭТА – 12 мас. ч.;

<sup>2)</sup> у чисельнику – зразки затверджені за режимом I, у знаменнику – за режимом II.

Пластифікуюча дія розріджувачів знаходить своє віддзеркалення у відчутному зниженні температур  $T_c^H$  (температури початкової ділянки переходу зі склоподібного стану в високоеластичний),  $T_c^K$  (температури кінцевої ділянки переходу зі склоподібного стану в високоеластичний),  $Ttg\delta_m$  (температури максимуму тангенса кута механічних втрат) і  $T_{E''_m}$  (температури максимуму модуля втрат).

В той же час значення модуля втрат  $E''$  в зразках, що містять розріджувачі вище, а величина  $Ttg\delta_m$ , навпаки, нижче, ніж у базового полімера.

#### 4. Висновки

Результати проведеного дослідження показують, що вінілокс може бути з успіхом використаний в епоксидних композиціях в якості активного монофункціонального розріджувача, який забезпечує більший розріджувальний ефект і кращі екологічні та санітарно-гігієнічні умови роботи при збереженні основних фізико-механічних та адгезійних показників у порівнянні з традиційними розріджувачами.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ли Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам / Х. Ли.— К.: Невилл. – М. : Энергия, 1973. – 416 с.
2. Trofimov B. A. A new strategy in the synthesis of epoxy resins / B. A. Trofimov, N. A. Nedolya // Reviews on heteroatom Chem. (Japan). – 1993. – Vol. 9. – 205 – 209.
3. Станкевич В. К. Технологические аспекты получения винилокса – нового перспективного мономера и полупродукта / В. К. Станкевич, Б. А. Трофимов, Л. Е. Белозеров // ВКН.: Расширенные тезисы докладов всесоюзной конференции „Современные проблемы химической технологии”. – Т.3. „Новые направления в комплексной переработке природного органического сырья”. – Красноярск, 1986. – С. 272 – 273.
4. Малкин А. Я. Методы измерения механических свойств полимеров. / А. Я. Малкин, А. А. Аскадский, В. В. Коврига – М.: Химия, 1978. – 336 с.
5. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров./ И. И. Перепечко – М.: Химия, 1973. – 296 с.