

ДОСЛІДЖЕННЯ МОДИФІКАЦІЇ ЕПОКСИДНИХ ПОЛІМЕРІВ БЛОК-СОПОЛІМЕРАМИ ОЛІГБУТАДІЄНУ ТА АКРИЛОНІТРИЛУ

О. В. Пиріков, кандидат технічних наук;

Д. П. Лойко, кандидат технічних наук

Епоксидні полімери завдяки високій адгезії до багатьох матеріалів з успіхом використовуються як клей у різних галузях народного господарства. Низьке значення ударної міцності, істотні залишкові напруження, що утворюються при температурі нижче 0 °С, обмежують застосування епоксидного клею в умовах впливу динамічних навантажень. Розробка складів композиційних матеріалів за допомогою модифікованих епоксидних олігомерів з підвищеними експлуатаційними властивостями на основі встановлення закономірностей формування матриці, що представлена еластичними епоксиполімерами, на сьогодні дуже актуальний і перспективний напрям роботи.

Метою статті є модифікація епоксидних полімерів рідкими реакційно здатними канчуками, що дозволяє уникнути вказаних недоліків, а також розширити галузь їх застосування для склеювання матеріалів спеціального призначення, високою адгезією до різних субстратів і працездатних у широкому інтервалі температур.

Епоксидний клей для поліамідів. Завдання з'єднання двох пластмас може бути вирішена різними способами, вибір яких визначається хімічною природою матеріалів, конструкційними особливостями виробу й іншими факторами. Одним із найпростіших способів з'єднання пластмас є зварювання. В основі цього технологічного процесу – окремого випадку адгезії – лежать явища взаємної дифузії макромолекул [1]. У ряді ж випадків основне значення має не взаємна дифузія, а молекулярна взаємодія на межі розділу фаз. Прикладом

може служити так зване хімічне зварювання, суть якого в наступному. Функціональні

групи, що не вступили в реакцію при твердінні реактопластів, розподілені по всьому об'єму матеріалу, у тому числі й у поверхневому шарі. При подальшій термообробці відбувається більш глибоке твердіння. Нагрівання двох припасованих один до одного полімерів до появи в матеріалах залишкової пластичності забезпечує досягнення кращого контакту й одночасно приводить до хімічного з'єднання цих матеріалів за рахунок участі в реакції твердіння вільних функціональних груп. Таким чином можна з'єднувати склопластики на основі фенолофурфурольно-формальдегідних, епоксиднофенолоформальдегідних і інших зв'язувальних. З'єднати за допомогою такого прийому два різнорідних матеріали, як правило, не вдається. Відмітимо ще раз, що обидва описані способи з'єднання пластмас вимагають впливу підвищених температур, що часто неможливо здійснити на практиці, особливо при роботі в польових умовах, а також при склеюванні конструкцій, які містять елементи, дуже чутливі до дії температури. До того ж метод хімічного зварювання можна застосовувати тільки для з'єднання реактопластів. Поліаміди ж, як відомо, відносяться до термопластичних полімерів.

Найчастіше для склеювання поліамідів при температурі навколишнього середовища застосовують клей ПУ-2, або розчин даного поліаміду в суміші спирту та фенолу [2]. Останній забезпечує більш високу (приблизно в 1,5 разу) адгезію до поліаміду порівняно з ПУ-2. Однак і в цьому випадку величина адгезійної міцності невелика. Опір зсуву (τ) не перевищує 3–4 МПа.

У зв'язку з цим завдання створення високоміцного клею для поліамідів є дуже актуальною. Ми здійснили спробу вирішити це завдання, використовуючи клей на основі епоксидних олігомерів. При цьому було враховано основні положення дифузійної теорії адгезії [3], згідно з якими для забезпечення високої міцності зв'язку необхідно дотримання двох умов: а) термодинамічної, яка зводиться до взаємної розчинності адгезиву і субстрату і їхньої сумісності; б) кінетичної, що досягається завдяки рухливості макромолекул полімерів.

З метою попередньої оцінки сумісності нами був зроблений розрахунок параметрів розчинності (δ) для епоксидних полімерів і поліаміду за формулою, що враховує адитивний внесок кожного атома і типу міжмолекулярної взаємодії [4]. Розраховані значення складають: для поліаміду – $11,4$ (кал/см)^{1/2}, для епоксидних полімерів [3], залежно від їх хімічної природи, – $10,1 \div 10,7$; тобто термодинамічна сумісність поліамідних субстратів із епоксидним клеєм досить висока. Отже, з термодинамічного погляду, застосування епоксидного клею для склеювання поліамідів доцільне. Добре відомо, що в шитих полімерах, якими і є стверділі епоксиди, рухливість молекул дуже обмежена, тобто з кінетичного погляду дифузійної теорії клей на епоксидній основі використовувати не слід [5].

Однак останню перешкоду можна подолати за рахунок модифікації епоксидних полімерів пластифікуючими додатками й еластомерами. Останній спосіб найбільш ефективний, оскільки в цьому випадку збільшення молекулярної рухливості та пов'язаної з нею еластичності епоксиолімерів не супроводжується значним зниженням теплостійкості й адгезійної міцності.

Використання для склеювання поліамідів епоксидного клею холодного ствердіння марки УП-5-233, який являє собою продукт модифікації діанового олігомера рідким каучуком, дало досить високі значення адгезійної міцності ($5,2\text{--}5,6$ МПа), що в $1,4 \div 1,8$ рази вище, ніж при склеюванні розчином поліаміду в су-

міші фенолу зі спиртом. Однак для надійної роботи клейових з'єднань у багатьох випадках необхідно мати клейову композицію, що забезпечує адгезійну міцність на рівні когезійної міцності самого субстрату, що становить для поліаміду $\sim 9,0$ МПа.

У результаті додаткового дослідження впливу хімічної природи епоксидних олігомерів і стверділих агентів, полярності та функціональності модифікуючих додатків на величину адгезії епоксиолімерів до поліаміду був розроблений епоксидний клей, призначений для склеювання поліамідів між собою і з металами. При механічній обробці (зашкурювання наждачним папером) поверхні поліаміду він забезпечує $t_{\text{в}} = 7,0 \div 7,5$ МПа.

Оскільки це значення адгезійної міцності трохи нижче за когезійну міцність поліаміду, ми провели роботи, спрямовані на збільшення адгезійної міцності за рахунок спеціальних способів підготовки поверхні поліамідного субстрату, зокрема механо-хімічним методом. Як відомо [6], сутність цього методу полягає в тому, що на поверхню полімерного субстрату спочатку наносять шар клею, а потім обробляють полімер наждачним папером. У цьому випадку не відбувається рекомбінація макро-радикалів, які утворюються в процесі механодеструкції, тому що клейовий шар захищає їх від взаємодії з киснем повітря і адсорбції з навколишнього середовища газів, пари, води та інших низькомолекулярних речовин. Взаємодія цих макро-радикалів, що мають високу реакційну здатність, з полімером клею призводить до одержання клейових з'єднань з високою адгезійною міцністю. Застосування механо-хімічного способу для підготовки поверхні поліаміду не сприяло, однак, істотному підвищенню адгезійної міцності порівняно з отриманою при звичайному механічному способі обробки поверхні матеріалу.

У зв'язку з цим було здійснено обробку поверхні поліаміду органічними сполуками, у яких поліамід розчиняється. Використані розчинники й отримані значення адгезійної міцності наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Залежність міцності клейових з'єднань від способу обробки поверхні

Спосіб обробки поверхні	τ_v , МПа	Характер руйнування
1. 20 %-ним розчином у етиловому спирті:		
а) фенолу	9,0÷9,6	по поліаміду
б) резорцину	5,4÷6,5	змішаний
в) пірокатехіну	5,9÷6,4	»
г) флороглюцину	5,4÷6,1	»
2. Гексаметилендиізоціанатом	4,3	адгезионний
3. Ізопропіловим спиртом	5,2÷5,8	змішаний
4. Диметилформамідом	4,5÷5,0	»
5. Розчином метилбензойної кислоти	4,5÷5,0	»
6. Оцтовою кислотою	3,5÷3,8	адгезійний
7. Мурашиною кислотою	4,2	»
8. Механічний (зашкурювання)	7,0÷7,5	змішаний

Видно, що застосування розробленого клею у випадку попередньої обробки поверхні поліаміду 20 % розчином фенолу у спирті дає можливість досягти міцності клейових з'єднань, що дорівнює міцності самого поліаміду.

Епоксидні клеї з малим рівнем внутрішнього напруження. Традиційний епоксидний клей не можуть бути використані для склеювання крихких матеріалів, таких як кварц, скло, ферит, кераміка і т. ін. Це пов'язано з тим, що при зниженні температури розбіжності в коефіцієнтах термічного розширення між клеєм і субстратом призводять до появи в клейовому шарі значних внутрішніх напружень, які можуть спричинити розтріскування крихкого матеріалу навіть без впливу зовнішнього навантаження.

Значення внутрішніх напружень у клейовій плівці може визначатися за співвідношенням [7]:

$$\sigma_{\text{зал}} = \frac{(\alpha_{\text{кл}} - \alpha_{\text{с}}) \cdot T E_{\text{кл}}}{(1 - \nu)}, \quad (1)$$

де $\alpha_{\text{кл}}$, $\alpha_{\text{с}}$ – коефіцієнти лінійного розширення клею і субстрату;

ΔT – зміна температури;

$E_{\text{кл}}$ – модуль пружності клейової плівки;

ν – коефіцієнт Пуассона.

З наведеного співвідношення випливає, що при заданому субстраті зменшення $\sigma_{\text{зал}}$ можливо за рахунок зниження або $\alpha_{\text{кл}}$, або $E_{\text{кл}}$ (чи обох параметрів одночасно). Реалізацію першого

способу здійснюють на практиці введенням до складу полімерного клею наповнювачів. У цьому випадку зниження температурного коефіцієнта розширення пропорційно об'ємній частці наповнювача і відповідно до формули (1) у такий же спосіб повинні зменшуватися $\sigma_{\text{зал}}$ [8].

Однак необхідно мати на увазі, що прагнути домогтися за допомогою наповнювача зниження $\sigma_{\text{зал}}$, звичайно не враховують той факт, що з введенням наповнювача одночасно зростає модуль пружності. Це зростання можна підрахувати за рівнянням [9]:

$$E_{\text{к}} = E_{\text{р}} V_{\text{р}} + A E_{\text{ф}} V_{\text{ф}} \quad (2)$$

де $E_{\text{р}}$, $E_{\text{ф}}$ і $E_{\text{к}}$ – модулі пружності вихідного полімеру, наповнювача та композиції;

$V_{\text{р}}$, $V_{\text{ф}}$ – об'ємні частки полімеру та наповнювача;

A – емпірична константа, що залежить від ступеня адгезії між наповнювачем і матрицею.

Таким чином, з введенням наповнювача зменшення $\sigma_{\text{зал}}$ буде недостатнім. До того ж потрібно пам'ятати, що введення мінеральних наповнювачів приводить до зниження ударостійкості і деформативності епоксиполімерів [8].

Тому для збільшення деформативності та зниження $\sigma_{\text{зал}}$ частіше використовують пластифікуючі добавки. На прикладі клею УП-5-233 було встановлено, що введення надлишку затверджувача (у кількості, яка дорівнює стехі-

ометрії), що виконує функцію пластифікатора, дійсно спричиняє значне збільшення деформаційної здатності (більш, ніж у 4 рази). Однак варто звернути увагу на те, що при цьому різко знижується теплостійкість системи, особливо після її термообробки. З рис. 1, на якому наведені температурні залежності динамічного модуля пружності, видно, що величина модуля практично не змінюється через збільшення вмісту отверджувача (криві 2 і 3). Отже, відповідно до формули (1) $\sigma_{зал}$ знижується.

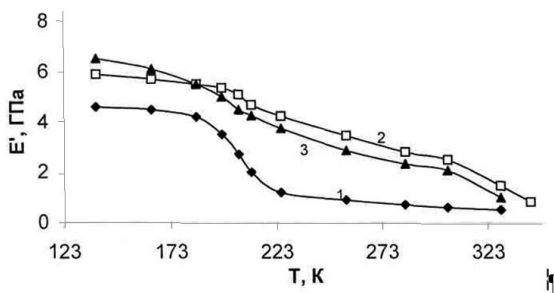


Рис. Температурні залежності динамічного модуля пружності клею:

1 – УП-5-245; 2 – УП-5-233 (варіант 1);
3 – УП-5-233 (варіант 2)

Усе вищенаведене свідчить про те, що завдання створення клею з малою величиною $\sigma_{зал}$ – досить складне. Для його вирішення було здійснене на основі модифікації епоксидного олігомера у великій кількості (30–40 мас. ч.) низькомолекулярного еластомеру.

Таким чином, розроблено клей холодного ствердіння УП-5-245, який у широкому температурному інтервалі (153–473 К) має високі значення адгезійної міцності, підвищену еластичність і малу величину внутрішніх напружень (табл. 2).

Таблиця 2

Властивості клею

Показники властивостей	Марка клею	
	УП-5-245	УП-5-246
Опір зсуву*, МПа, при		
153	34,5	33,7
213 К	26,7	28,1
293 К	23,8	25,2
373 К	8,5	10,3
423	2,4	3,6

Продовж. табл. 2

Показники властивостей	Марка клею	
	УП-5-245	УП-5-246
473	1,2	2,0
$\delta_{зал}$, МПа, при		
213 К	2,8	3,5
293 К	0,3	0,9
Відносне подовження при розриві, %	46,5	100
Показник ударного зсуву, см	80	85

* Матеріал, що склеюється, стаття 3.

Зазначений комплекс властивостей забезпечується специфічною залежністю модуля пружності даного клею від температури (див. рис. – крива 1). При зниженні температури останній мало змінюється і, що найбільш суттєво, його величина набагато (у 3–4 рази) нижча, ніж для звичайного клею. Завдяки малій величині модуля цього клею навіть при низьких температурах внутрішнє напруження в ньому незначне. Це дає можливість застосовувати його для склеювання крихких матеріалів навіть у разі впливу термоперепадів (табл. 3).

Таблиця 3

Вплив термоперепадів на властивості клейових з'єднань, виконаних за допомогою клею УП-5-245

Міцність при відриві, МПа, клейових з'єднань сталь/скло при:	
293 К	14,0
358 К	10,0
213 К	14,0
Міцність при відриві, МПа, клейових з'єднань сталь-скло після впливу перепадів температур від 213 до 358 К у кількості циклів	
10	14,0
30	12,0
Міцність при відриві, МПа, клейових з'єднань алюміній-кераміка після впливу перепадів температур від 213 до 358 К в кількості циклів	
10	12,5
30	10,8

Клей УП-5-245 характеризується високою роботою руйнування і великою динамічною міцністю, що дозволяє використовувати його в умовах дії ударних і вібраційних навантажень. З огляду на високу еластичність клею, його

можна з успіхом застосовувати для склеювання гнучких матеріалів, зокрема гуми.

Клей успішно використовується для з'єднання різнорідних і крихких субстратів (скло, ситал, ферит) з металами та між собою.

Малим рівнем залишкових напружень і підвищеною еластичністю характеризується також клей УП-5-246. Його основні властивості наведені в табл. 2.

Клей застосовується для з'єднання металів з асбо- і склопластиками у виробках, що експлуатуються при підвищених (473 К) температурах.

Епоксидний клей прискороного твердіння УП-5-233ПЕН – це продукт суміщення

епоксидної модифікованої смоли, що містить двоокис титану (компонент I) і отверджувача (компонент II).

Клей призначений для склеювання деталей різних габаритів з металів (сталь, алюмінієвий сплав і ін.) і склопластиків (епоксидних, поліефірних поліамідних) конструкційного призначення і забезпечує надійну працездатність склеєних конструкцій в інтервалі температур від 77 до 423 К, короткочасно до 573 К, в умовах змінних температур, підвищеної вологості, під впливом ударних і вібраційних навантажень.

За своїми показниками клей УП-5-233ПЕН відповідає вимогам, наведеним у табл. 4.

Таблиця 4

Властивості клею УП-5-233 ПЕН

Зовнішній вигляд	В'язка рідина білого кольору
Масова частка епоксидних груп, %	10,0
Життєздатність клею при температурі (293±2)К, у межах, год	0,6÷1,0
Міцність при відриві клейових з'єднань Ст. 3/Ст. 3, МПа	30,0
Міцність при зсуві клейових з'єднань Ст. 3/Ст. 3, МПа, при 293 К	22,0
423 К	7,5
Міцність при зсуві клейових з'єднань Д-16 ан. окс. хр./Д-16 ан. окс. хр., МПа	14,0
Міцність при зсуві клейових з'єднань Ст. 3/Ст. 3 через 6 год твердіння при 293±2 К, МПа	12,0

Даний клей використовується для виготовлення сцинтиляційних детекторів на основі монокристалів йодистого цезію, активованих натрієм, з великим відношенням довжини до діаметра. Зазначені детектори застосовуються в уніфікованій апаратурі радіоактивного каротажу для дослідження свердловин на родовищах твердих корисних копалин комплексом ядерно-фізичних методів. Установлено, що за рівнем адгезійних характеристик і термостійкості клей УП-5-233ПЕН значно перевершує клей-компаунди К-115 і К-153, які застосовувалися раніше для цих цілей.

Є відомості про використання даного клею для з'єднання поліамідних плівок і поліамідних трубчастих оболонки із фланцевими закінцівками з поліалканіміду при створенні криогенних трубопроводів в авіакосмічній техніці.

На всі описані клеї мається нормативно-технічна документація. Їх випуск здійснювали на заводі УкрдержНДІ пластмас.

Отже, модифікація епоксидних полімерів рідкими реакційно здатними каучуками на основі олігобутадієна дозволило вирішити ряд важливих науково-технічних задач по підвищенню працездатності клеїв в заданих умовах, та під впливом ударних і вібраційних навантажень, термоцикування, різних температурних перепадів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Берлин А. А. Основи адгезии полимеров / А. А. Берлин, В. Е. Басин. – М. : Химия, 1974. – 247 с.
2. Кардашов Д. А. Синтетические клеи /

- Д. А. Кардашов. – М. : Химия, 1976. – 504 с.
3. Воюцкий С. С. Адгезия // Энциклопедия полимеров: В 3-х т. – М. : Советская энциклопедия, 1972. – Т. 1. – С. 22–30.
 4. Аскадский А. А. Химическое строение и физические свойства полимеров / А. А. Аскадский, Ю. И. Матвеев. – М. : Химия, 1983. – 248 с.
 5. Зайцев Ю. С. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю. С. Зайцев, Ю. С. Кочергин, М. К. Пактер, Р. В. Кучер. – К. : Наукова думка, 1990. – 200 с.
 6. Генель Л. С. Механохимический способ склеивания полимеров с низкими адгезионными свойствами / Л. С. Генель, В. Д. Вакула Вестник машиностроения. – 1978. – № 5. – С. 71–75.
 7. Зимон А. Д. Адгезия пленок и покрытий / А. Д. Зимон. – М. : Химия, 1977. – 352 с.
 8. Мэнсон Дж. полимерные смеси и композиты / Дж. Мэнсон, Л. Сперлинг. – М. : Химия, 1979. – 440 с.
 9. Себельников В. В. Технология склеивания элементов криогенного трубопровода / В. В. Себельников, М. А. Комков, А. В. Саморядов. Клей. Герметики. Технологии. – 2005. – № 1. – С. 16–20.

УДК 627.0.24

КИЛИМОВІ ВИРОБИ МАШИННОГО ВИРОБНИЦТВА, ЇХ МІСЦЕ І РОЛЬ В ОЗДОБЛЕННІ ІНТЕР'ЄРУ

Г. О. Пушкар, кандидат технічних наук;

Б. Д. Семак, доктор технічних наук

Килимові вироби машинного виробництва, як відомо, є невід'ємною частиною інтер'єрного текстилю. Їх асортимент постійно оновлюється і розширяються, а обсяги виробництва суттєво зростають. Особливо це стосується килимів і килимових виробів машинного виробництва, які використовуються для покриття підлоги й оздоблення стін [1–4].

Враховуючи можливість виробництва килимових полотен і виробів інтер'єрного призначення різними способами (тканий, нетканий трикотажний та інші), різноманітність їх сировинного складу, особливостей будови та способів оздоблення, особливої актуальності набуває проблема систематизації та оптимізації структури видового та внутрішньовидового їх асортименту.

З метою оптимізації структури групового, видового та внутрішньогрупового асортименту текстильних матеріалів і виробів інтер'єрного призначення доцільно користуватися такими принципами формування їх асортименту:

- вибір способів виробництва інтер'єрного текстилю (тканий, нетканий, трикотажний, килимовий, текстильно-галантерейний) конкретного цільового призначення повинен базуватись на результатах всебічних комплексних експериментальних і соціологічних дослідженнях їх властивостей;

- обґрунтування вибору волокнистого та компонентного складу, а також окремих параметрів будови текстильних матеріалів і штучних виробів інтер'єрного призначення повинні базуватись на більш ефективному використанні потенційних ресурсів наявної сировини та технологічних можливостей окремих підгалузей вітчизняної текстильної промисловості;

- при проектуванні заданих (чи орієнтованих) термінів зношування текстильних матеріалів і виробів інтер'єрного призначення необхідно враховувати основні чинники та специфіку їх зношування в імовірних умовах експлуатації і їх ключові властивості, які ви-