

УДК 678.686.3

Ю. С. КОЧЕРГИН, В. В. ЗОЛОТАРЕВА

ГО ВПО «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского»

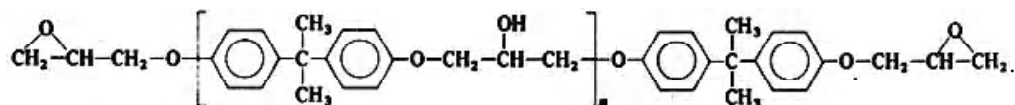
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИГЛИЦИЛОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИФЕНИЛОЛМЕТАНА

Аннотация. Выполнено сравнительное исследование свойств эпоксидных композиционных материалов на основе дифенилолметана и дифенилолпропана. Установлено, что полимеры на основе дифенилолметана превосходят аналоги на основе дифенилолпропана по уровню прочности при растяжении, деформации при разрыве, водостойкости, адгезионной прочности при сдвиге и отрыве при близких значениях теплостойкости и модуля упругости. Наблюдаемый эффект обусловлен антипластификацией в результате взаимодействия полярных групп полимера и антипластификатора, функцию которого выполняют непрореагировавшие части эпоксидной смолы и отвердителя. В широком интервале концентраций исследовано влияние модифицирующих добавок политетраметилэфира гликоля и олигодиметилсилоксанового каучука СКТН на деформационно-прочностные и адгезионные свойства полимеров на основе эпоксидированных производных дифенилолметана. Установлено, что концентрационные зависимости показателей прочности при растяжении, деформации при разрыве и работы разрушения материала имеют экстремальный характер. В области малых концентраций наблюдаются максимумы, интенсивность и положение которых зависят от химической природы модификаторов и режима отверждения композиции. Для образцов, отвержденных без подвода тепла извне, эффект упрочнения выражен более рельефно по сравнению с термообработанными образцами.

Ключевые слова: диглицидиловые эфиры дифенилолметана и дифенилолпропана, отвердитель, эпоксидный композиционный материал, физико-механические и адгезионные свойства.

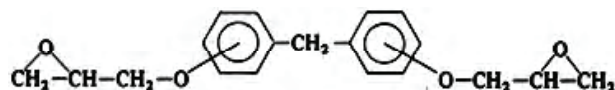
ВВЕДЕНИЕ

Эпоксидные смолы (ЭС), благодаря сочетанию высоких механических свойств и адгезии ко многим субстратам, представляют особый класс материалов с очень широкими возможностями их применения [1–6]. В настоящее время большинство производимых ЭС получают путем химического взаимодействия эпихлоргидрина с бисфенолом А (другие названия дифенилолпропан и диан). Эти смолы (в отечественной практике они называются диановыми в честь русского химика А. Н. Дианина, который первым получил дифенилолпропан в 1891 г.) общей формулы:



отличаются сравнительно высокой вязкостью. Для ее снижения требуется введение в диановую смолу активных разбавителей или растворителей, которые характеризуются повышенной токсичностью и летучестью.

Для преодоления этого недостатка были синтезированы ЭС на основе дифенилолметана (бисфенола F):



Они отличаются меньшей вязкостью и лучшей текучестью, что исключает применение разбавителей, а следовательно, позволяет получать полимерные композиционные материалы с улучшенными технологическими и экологическими свойствами для различных отраслей народного хозяйства.

В частности в строительстве они применяются в составах для покрытия полов, адгезивов, сухих строительных смесей и пр. В настоящее время производство этих смол осуществляется мировыми лидерами – компаниями «Dow Epoxy», «Resolution Europe BV», «Nan Ya Plastics Corporation». Отечественные смолы на основе бисфенола F синтезированы только в последнее время в ГП «УкрНИИпластмасс» (г. Донецк).

Целью настоящей работы является сравнительное исследование композиционных материалов на основе эпоксицированных производных дифенилолметана (ДФМ) и дифенилолпропана (ДФП), а также регулирование комплекса свойств с помощью модифицирующих добавок низкомолекулярных пластификаторов.

Методология. В работе использованы смолы на основе дифенилолметана марок ЭДФМ-22 и ЭДФМ-24 и их ближайшие аналоги на основе дифенилолпропана (соответственно смолы марок ЭД-22 и ЭД-24), а также импортная смола на основе дифенилолметана марки NPEF-170 производства тайваньской компании «NAN YA». Физико-химические свойства смол приведены в табл. 1. Из нее следует, что отечественные продукты на основе ДФМ отличаются существенно меньшим содержанием вредного хлора по сравнению со смолами на основе ДФП и практически не уступают по этому показателю импортной смоле. По другим показателям (содержанию эпоксидных групп и динамической вязкости) смола ЭДФМ-24 также сопоставима со смолой NPEF-170. В качестве отверждающих агентов использовали триэтилтетрааминометилфенол (продукт УП-583Т) и триэтилтетраамин (ТЭТА), которые вводили в стехиометрическом соотношении. Модификаторами служили политетраметилэфирный гликоль (ПТМЭГ) с молекулярной массой (ММ) 2000 и олигодиметилсилоксановый каучук СКТН марки А с концевыми гидроксильными группами (ГОСТ 1383533).

Таблица 1 – Свойства эпоксидных смол на основе ДФМ и ДФП

Показатели	ЭДФМ-22	ЭДФМ-24	NPEF-170	ЭД-22	ЭД-24
Содержание хлора, %	0,20	0,18	0,15	0,4	0,4
Содержание эпоксидных групп, %	22,2	24,9	23,8–26,7	22,7	24,5
Динамическая вязкость при 25 °С, Па·с	15,4	4,1	2,0-5,0	9,5	7,0

В работе использовали следующие методы исследования. Относительную реакционную способность глицидиловых эфиров ДФМ и ДФП оценивали по времени гелеобразования ($\tau_{\text{гел}}$) методом сканирующей микрокалориметрии [8]. Величину $\tau_{\text{гел}}$ определяли визуальным методом с точностью ± 1 мин в стеклянной пробирке, помещенной в воздушный термостат типа ТК-400, в котором заданная температура поддерживалась с точностью $\pm 0,5$ °С. Энергию активации (E_a) процесса отверждения эпоксидной композиции оценивали по углу наклона кривой зависимости $\lg (1/\tau_{\text{гел}}) - (1/T)$. Микрокалориметрические исследования проводили на калориметре типа Кальве при скорости повышения температуры 0,7 град/мин и навеске образца ~ 0,5 г. При этом в качестве эталона использовали силиконовую жидкость. Разрушающее напряжение при растяжении (σ_p) и относительное удлинение при разрыве (ϵ_p) пленочных образцов толщиной 100...150 мкм измеряли на динамометре типа Поляни. Модуль упругости при растяжении (E) рассчитывали по углу наклона начального участка кривой растяжений. Мерой работы разрушения (A_p) служила площадь под кривой нагрузка – удлинение. Температуру стеклования (T_g) определяли при постоянном растягивающем напряжении 1,5 МПа по известной методике [9]. Сопротивление сдвигу (τ_b) клеевых соединений оценивали по ГОСТ 14759, сопротивление отрыву (σ_b) – по ГОСТ 14760. Степень отверждения композиций **а** определяли методом экстрагирования в ацетоне в аппарате Сокслета. Водопоглощение оценивали по приращению массы пленочных образцов после их выдержки в воде в течение 24 ч. Динамический модуль сдвига (G') и тангенс угла механических потерь ($\text{tg } \delta$) образцов размером 35×10×0,5 мм измеряли с помощью обратного крутильного маятника типа МК-1 в интервале температур от минус 120 до плюс 130 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Как следует из данных табл. 2, полимеры на основе ДФМ превосходят диановые (при примерно равном содержании эпоксидных групп) по значениям σ_p , ϵ_p и адгезионной прочности τ_b и σ_b при близких значениях модуля упругости и температуры стеклования.

Что касается полноты отверждения, то для диановых смол она выше как при отверждении без подвода тепла, так и после термообработки. Причина этого, по-видимому, заключается в различной

Таблица 2 – Свойства эпоксидных полимеров*

Показатели	ЭДФМ-22	ЭД-22	ЭДФМ-24	ЭД-24	NPEF-170
σ_p , МПа	<u>67,4</u>	<u>51,9</u>	<u>64,0</u>	<u>43,2</u>	<u>50,5</u>
	89,0	60,7	73,1	59,1	59,9
ε_p , %	<u>10,6</u>	<u>4,6</u>	<u>8,4</u>	<u>6,8</u>	<u>7,7</u>
	10,2	7,6	10,6	8,9	9,3
E, ГПа	<u>1,33</u>	<u>1,31</u>	<u>1,20</u>	<u>1,23</u>	<u>1,21</u>
	1,36	1,32	1,39	1,10	1,30
T _c , °C	<u>56</u>	<u>58</u>	<u>52</u>	<u>54</u>	<u>56</u>
	111	113	112	116	108
τ_b , МПа	<u>19,6</u>	<u>13,6</u>	20,3	15,7	21,2
	21,4	19,4			
σ_b , МПа	44,6	29,7	35,5	28,3	32,6
W, %	–	–	<u>1,2</u>	<u>3,2</u>	<u>1,5</u>
			2,3	3,0	2,5
a, %	–	–	<u>77,2</u>	<u>87,1</u>	<u>83,4</u>
			89,3	98,7	92,1
ρ , кг/м ³	1 220	1 180	1 250	1 205	1 245

Примечание. В числителе приводятся значения показателей образцов, отвержденных по режиму 25 °C/240 ч, в знаменателе – по режиму 25 °C/72 ч + 120 °C/3 ч.

*Отвердитель ТЭТА.

реакционной способности диглицидиловых эфиров ДФМ, которые, как показано нами ранее [7], являются либо продуктами смешения индивидуальных глицидиловых эфиров ДФМ, либо получены синтезом эпоксидных олигомеров из смеси о, п'-, о, о'-, и п, п'-изомеров ДФМ, взятых в том же массовом соотношении, что и глицидиловые производные (49:13:38 соответственно). Вследствие этого после полимеризации более реакционноспособных изомеров из-за значительного увеличения вязкости после прохождения точки геля реакция отверждения менее реакционноспособных изомеров затрудняется. По всей видимости непрореагировавшие части смолы и отвердителя выполняют функции антипластификатора, что обуславливает, с одной стороны, большие значения σ_p и E (в результате усиления взаимодействия полярных групп полимера и антипластификатора [10]), а с другой – меньшее значение T_c для отвержденных смол ДФМ по сравнению с диановыми. Еще одним подтверждением эффекта антипластификации может служить более высокая плотность ρ полимеров на основе ДФМ (табл. 2).

Как известно [10–16], физическая сущность пластификации заключается в повышении подвижности макромолекул полимеров вследствие ослабления межмолекулярных физических связей, ограничивающих кинетическую гибкость цепей блокированием полярных групп молекулами пластификатора, или вследствие разделения ими цепей или агрегатов макромолекул [10–14]. Поэтому пластификаторы, как правило, снижают модуль упругости, механическую прочность и несколько увеличивают разрывное удлинение полимеров в стеклообразном состоянии. Обратный эффект изменения этих показателей при введении значительных доз (10...30 %) пластификаторов получил по предложению Джексона и Колдуэлла [14] название «антипластификация».

Основным и необходимым признаком антипластификации, по мнению авторов термина, является одновременное повышение модуля упругости и прочности стеклообразного полимера при монотонном снижении T_c. Исходя из этого, понятие антипластификации сводится, прежде всего, к механическим аномалиям, хотя вполне очевидно, что это «прикладное» определение отражает лишь конечный результат изменения термодинамических и структурных параметров системы «полимер-пластификатор» и не раскрывает сути антипластификации как физического явления. Анализ работ, посвященных «эффектам малых добавок» пластификаторов [10–16], а также непосредственно антипластификации [14, 15] приводит к следующим выводам:

а) антипластификация проявляется только в стеклообразных системах «полярный полимер – полярный пластификатор» при наличии их хорошей совместимости, причем максимум эффекта достигается при 20...40 %-ной концентрации, выше которой, как при обычной пластификации, начинается снижение прочности и модуля упругости стеклообразного полимера;

б) температура стеклования при антипластификации линейно убывает с ростом концентрации добавок;

в) один и тот же пластификатор в зависимости от концентрации и температуры может оказывать различное действие на полимер: при постоянном содержании добавки понижение температуры приводит к переходу от пластификации к антипластификации, а при постоянной температуре к такому изменению приводит уменьшение концентрации;

г) величина антипластифицирующего эффекта зависит от химического строения молекул пластификатора.

Из этого следует, что деление на пластификаторы и «антипластификаторы» весьма условно и антипластификация является скорее закономерным эффектом обычной пластификации полярных полимеров, чем аномальным фактом.

Эпоксиполимеры на основе ДФМ намного превосходят диановые по работоспособности при низких температурах (табл. 3). Эффект возрастает с уменьшением температуры. Так, если при комнатной температуре σ_p , полимеров на базе СБФ-22 больше, чем ЭД-22, в 1,12 раза, то при -60 °С различие составляет 1,44, а при минус 120 °С 1,78 раза. Благодаря более высоким прочностным и деформационным показателям полимеры на основе ДФМ во всем исследованном интервале стеклообразного состояния (от -120 до $+80$ °С) характеризуются существенно большим значением работы разрушения и с учетом хорошей корреляции A_p и ударопрочности [17, 18] имеют лучшую работоспособность при динамическом нагружении.

Зависимость $\tau_{гел}$ от температуры для всех исследованных композиций имеет практически линейный характер и может быть с достаточно высокой точностью описана соотношением:

Таблица 3 – Зависимость свойств эпоксидных полимеров от температуры испытания*

Параметры	Марка смолы	Температура стеклования, °С				
		-120	-60	20	80	150
σ_p , МПа	ЭДФМ-22	91,0	72,6	63,2	4,9	1,7
	ЭД-22	50,8	50,7	56,6	5,6	1,9
	ЭДФМ-24	105,6	89,1	64,2	8,9	1,8
ε_p , %	ЭДФМ-22	4,8	5,2	6,6	8,0	12,1
	ЭД-22	3,8	4,2	5,8	39,1	11,8
	ЭДФМ-24	6,2	6,4	6,5	47,9	14,8
E, ГПа	ЭДФМ-22	2,60	2,18	1,53	0,05	0,007
	ЭД-22	2,24	2,15	1,35	0,26	0,015
	ЭДФМ-24	2,01	1,78	1,56	0,46	0,012
$\sigma_{ост}$, МПа	ЭДФМ-22		22,8	0,8	–	–
	ЭД-22	52,6	26,3	0,8	–	–
	ЭДФМ-22	48,3	26,2	0,8	–	–
A_p , кДж/м ²	ЭДФМ-22	3,10	2,60	2,78	3,05	0,15
	ЭД-22	1,35	1,52	2,31	1,75	0,17
	ЭДФМ-24	4,51	3,99	2,90	2,98	0,20

*Отвердитель УП-583 Т, режим отверждения 25 °С/24 ч. + 80 °С/6 ч.

$$\tau_{гел} = 10^{(A-BT)},$$

где T – абсолютная температура,
A и B – постоянные.

Расчет с помощью этого соотношения значений A и B позволяет сопоставить относительную реакционную способность различных композиций при любой температуре. Установлено (табл. 4), что реакционная способность композиций изменяется в зависимости от температуры. Так, при 20 °С время гелеобразования $\tau_{гел}$ композиции на основе смол ЭДФМ-22 и ЭДФМ-24 с отвердителем ТЭТА примерно в 1,5 раза ниже, чем у их аналогов на основе смол ЭД-22 и ЭД-24 соответственно. При 60 °С величина $\tau_{гел}$ не зависит от химической природы смолы и типа отвердителя и характеризуется одним и тем же временем гелеобразования.

Относительную реакционную способность эпоксидных композиций можно оценить не только по величине $\tau_{гел}$ и E_a , но и по значениям параметров A и B. Наибольший интерес с практической точки

Таблица 4 – Реакционная способность эпоксидных смол

Марка смол	E_a , кДж/моль	А	В 10^4	$\tau_{\text{гел}}$, МИН	
				при 20 °С	при 60 °С
ЭД-22	<u>65,43</u>	<u>12,83</u>	<u>359</u>	<u>139</u>	<u>12</u>
	69,17	13,42	383	182	4
ЭДФМ-22	<u>82,12</u>	<u>14,73</u>	<u>430</u>	<u>135</u>	<u>3</u>
	67,46	13,14	376	133	4
ЭДФМ-24	<u>48,60</u>	<u>9,19</u>	<u>250</u>	<u>73</u>	<u>7</u>
	75,00	14,43	417	163	4
ЭД-24	<u>43,99</u>	<u>8,63</u>	<u>225</u>	<u>109</u>	<u>14</u>
	83,80	15,91	461	253	4

Примечание: числитель – отвердитель УП-583Т, знаменатель – ТЭТА

зрения представляют композиции с достаточно высокими значениями В (относительно величины А), поскольку, как известно [19, 20], такие композиции обладают длительной жизнеспособностью при температуре переработки (в нашем случае 20...60 °С), а при более высоких температурах процесс их отверждения происходит с максимальной скоростью.

Микрокалориметрические исследования показали, что отверждение смолы ЭДФМ-24 и ее эпоксидианового аналога ЭД-24 в присутствии ТЭТА (рисунок, кривые 1 и 2) сопровождается выделением практически одинакового количества тепла (Q), тогда как при использовании отвердителя УП-583Т (рисунок, кривые 1' и 2') экзотермический эффект реакции отверждения композиции на основе смолы ЭДФМ-24 значительно выше.

Исследовано, каким образом можно регулировать свойства полимеров на основе ДФМ с помощью пластификаторов ПТМО и СКТН, широко применяемых для модификации традиционных диановых эпоксидов.

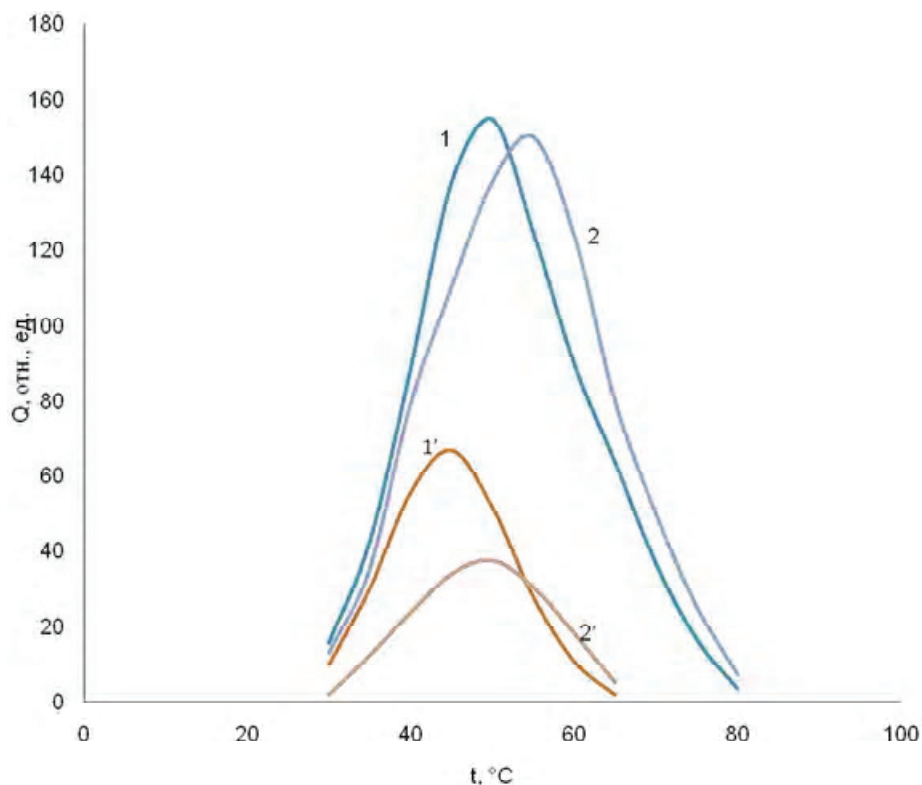


Рисунок – Зависимость скорости тепловыделения от температуры при отверждении композиций на основе смол ЭДФМ-24 (1, 1') и ЭД-24 (2, 2') в присутствии отвердителей ТЭТА (1, 2) и УП-583Т (1', 2').

Результаты приведены в табл. 5. Характерно, что зависимость параметра σ_p от концентрации модификаторов носит экстремальный характер. В области малых концентраций добавок наблюдается

Таблица 5 – Свойства модифицированных эпоксиполимеров

Модификатор	Содержание, масс. ч.	σ_p , МПа	ε_p , %	E, ГПа	T _c , °C	A _p , кДж/м ²	τ_b , МПа	a, %	ρ , кг/м ³
ПТМО	0	<u>52,6</u> 78,5	<u>5,06</u> 6,8	<u>1,73</u> 1,86	<u>58</u> 101	<u>2,2</u> 4,2	9,3	<u>83,8</u> 96,8	<u>1 220</u> 1 229
	2	<u>57,6</u> 81,6	<u>5,9</u> 7,7	<u>1,72</u> 1,92	<u>61</u> 106	<u>2,5</u> 4,8	18,1	–	–
	5	<u>54,2</u> 69,1	<u>6,4</u> 5,9	<u>1,72</u> 1,94	<u>57</u> 105	<u>2,6</u> 3,1	16,9	–	–
	7	<u>49,4</u> 60,9	<u>5,7</u> 5,7	<u>1,68</u> 1,91	<u>57</u> 105	<u>2,2</u> 2,6	16,1	–	–
	10	<u>42,1</u> 60,3	<u>3,6</u> 5,4	<u>1,64</u> 1,86	<u>55</u> 103	<u>1,3</u> 2,5	15,5	<u>80,1</u> 93,7	<u>1 216</u> 1 215
	15	<u>41,0</u> 56,1	<u>3,5</u> 5,3	<u>1,61</u> 1,59	<u>53</u> 100	<u>1,1</u> 2,3	20,1	–	–
СКТН	25	<u>25,1</u> 42,6	<u>3,5</u> 5,3	<u>0,95</u> 1,13	<u>48</u> 99	<u>0,6</u> 1,6	20,8	–	–
	2	<u>63,6</u> 83,3	<u>5,3</u> 8,1	<u>1,65</u> 1,64	<u>60</u> 102	<u>3,0</u> 5,2	17,2	–	–
	5	<u>59,3</u> 67,2	<u>5,8</u> 7,6	<u>1,56</u> 1,57	<u>57</u> 110	<u>2,6</u> 3,9	17,7	–	–
	7	<u>52,7</u> 66,3	<u>6,5</u> 6,4	<u>1,54</u> 1,57	<u>58</u> 105	<u>2,6</u> 3,2	15,1	–	–
	10	<u>41,9</u> 56,7	<u>4,9</u> 4,9	<u>1,48</u> 1,53	<u>56</u> 103	<u>1,6</u> 2,1	11,0	<u>79,2</u> 92,9	<u>1 205</u> 1 197
	15	<u>36,6</u> 55,3	<u>3,2</u> 4,9	<u>1,40</u> 1,55	<u>54</u> 103	<u>0,9</u> 2,0	14,9	–	–
	25	<u>34,7</u> 60,0	<u>4,9</u> 6,4	<u>1,31</u> 1,27	<u>45</u> 100	<u>1,3</u> 2,9	13,2	–	–

Примечание: в числителе – образцы отверждены по режиму 25 °C/240 ч., в знаменателе – 25 °C/72 ч. + 120 °C/3 ч.

некоторое повышение прочности, после чего σ_p монотонно снижается с увеличением содержания модификатора. При этом оптимальная концентрация, соответствующая максимуму деформационно-прочностных свойств, зависит от типа модификатора и режима отверждения композиции. В наибольшей степени эффект упрочнения проявляется в композициях, содержащих 2 мас. ч. модификаторов, особенно если системы отверждались без подвода тепла. Деформация ε_p зависит от количества добавки более сложным образом. При малых концентрациях ε_p возрастает с образованием максимума при $C = 2...7$ мас. ч. (в зависимости от типа модификатора и режима отверждения), затем в интервале $7 < C < 15$ мас. ч. убывает, а далее при $C > 15$ мас. ч. снова начинает расти для образцов, содержащих СКТН, и сохраняет стабильные значения для образцов, содержащих ПТМО. Наблюдаемая закономерность изменения ε_p в зависимости от количества модификатора может быть объяснена следующим образом. При малых добавках действие модификатора направлено на уменьшение межмолекулярного взаимодействия за счет блокирования полярных групп (подобно тому, как это происходит при введении ПАВ [21, 22]), т. е. система пластифицируется, вследствие чего ε_p растет. В области промежуточных концентраций благодаря отсутствию ограничений, накладываемых физическими связями, создаются условия для большей свободы конформационных перегруппировок молекулярных цепей эпоксида, что увеличивает вероятность контакта непрореагировавших реакционноспособных групп, и как следствие, приводит к большей плотности поперечного сшивания (тот факт, что предположение не подтверждается результатами определения степени отверждения эпоксиполимера методами экстрагирования (табл. 5), обусловлен, по-видимому, вымыванием модифицирующих добавок при выдержке образцов в ацетоне). Увеличение плотности химической сетки

приводит к уменьшению деформационной способности модифицированных систем. При больших концентрациях модификатора снова начинает преобладать эффект пластификации, и ϵ_p возрастает. В случае ПТМО отсутствие увеличения ϵ_p в области больших содержаний модификатора, по-видимому, связано с образованием физической сетки за счет концевых групп ПТМО и гидроксильных групп эпоксидной матрицы, ограничивающей молекулярную подвижность.

Модификация не приводит к существенному уменьшению теплостойкости, если композиции отверждались при комнатной температуре, а в термообработанных образцах вызывает некоторое возрастание T_c . Обращаясь к табл. 5, отметим, что при модификации весьма ощутимо возрастает адгезионная прочность. Особенно значительный эффект получен при использовании ПТМО, когда удается повысить τ_b более чем в 2 раза. Модифицированные полимеры отличаются меньшей плотностью.

Что касается A_p , то при температуре испытания, близкой к комнатной, выигрыш в работе разрушения довольно мал: 1,1...1,5 раза. В большей мере это выражено в случае образцов, содержащих СКТН.

Используемые модификаторы оказывают неодинаковое воздействие на релаксационные переходы, обнаруживаемые методом динамического механического анализа. Если при введении ПТМО интенсивность низкотемпературного β -перехода увеличивается (табл. 6) пропорционально концентрации добавки, то при введении СКТН, наоборот, наблюдается уменьшение $\text{tg } \delta$ в максимуме β -пика. Температура β -пика (T_β) понижается при введении СКТН и возрастает при добавлении ПТМО. Температура высокотемпературного α -перехода (T_α) убывает для обоих модификаторов пропорционально концентрации модификатора (исключением является СКТН; при малых его содержаниях T возрастает, т. е. проявляется эффект антипластификации). Интенсивность α -пика (T_α) убывает при введении как ПТМО, так и СКТН.

Таблица 6 – Влияние модифицирующих добавок на релаксационные переходы в эпоксиполимере на основе дифенилолметана

Модификатор	Содержание модификатора, масс. ч.	T_β , °C	$\text{tg } \delta_\beta$	T_α , °C	$\text{tg } \delta_\alpha$
–	0	–60	0,034	64	1,04
ПТМО	7	–60	0,041	60	0,91
	25	–51	0,046	51	0,81
СКТН	7	–60	0,034	70	1,00
	25	–72	0,028	49	0,71

ВЫВОДЫ

Результаты исследований свидетельствуют о целесообразности применения диглицидиловых эфиров дифенилолметана для получения композиционных материалов с повышенным комплексом физико-механических и адгезионных свойств взамен традиционных эпоксидных смол на основе дифенилолпропана или в качестве упрочняющего компонента в сочетании с ними. Модификация эпоксиполимеров на основе диглицидиловых эфиров дифенилолметана пластификаторами дополнительно способствует улучшению комплекса их свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ли, Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам [Текст] / Х. Ли, К. Невилл. – М. : Энергия, 1973. – 416 с.
2. Мошинский, Л. Я. Эпоксидные смолы и отвердители [Текст] / Л. Я. Мошинский. – Тель-Авив : Аркадия Пресс Лтд., 1995. – 370 с.
3. Еселев, А.Д. Сырьевая база клеев и лакокрасочных материалов [Текст] / А. Д. Еселев, В. А. Бобылев // Клеи. Герметики. Технологии. – 2012. – № 4. – С. 25–31.
4. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология [Текст] : учебное пособие / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин [и др.] ; под ред. А. А. Берлина. – СПб. : Профессия, 2008. – 560 с.
5. Князев, В. К. Эпоксидные конструкционные материалы в машиностроении [Текст] / В. К. Князев. – М. : Машиностроение, 1977. – 183 с.
6. Справочник по композиционным материалам [Текст] : в 2-х кн. : кн. 1 / Под ред. Дж. Любина ; пер. с англ. А. Б. Геллера, М. М. Гельмонта ; под ред. Б. Э. Геллера. – М. : Машиностроение, 1988. – 448 с.

7. Кочергин, Ю. С. Свойства композитов на основе диглицидиловых эфиров дифенилолметана [Текст] / Ю. С. Кочергин, В. В. Золотарева // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2018. – № 4. – С. 96–101.
8. Физико-химическая характеристика эпоксиэфольных олигомеров и полимеров на их основе [Текст] / М. К. Пактер, Ю. М. Парамонов, Е. П. Яровая [и др.] // Пластические массы. 1984. – № 5. – С. 34–37.
9. Исследование ползучести линейных и сетчатых полимеров на основе полиарилатов и эпоксидных полимеров [Текст] / Ю. С. Кочергин, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1978. – Т. 20, № 4. – С. 880–887.
10. Козлов, П. В. Пластификация полимеров [Текст] / П. В. Козлов, А. В. Ефимов // Энциклопедия полимеров. – 1974. – Т. 2. – С. 627–633.
11. Козлов, П. В. Физико-химические основы пластификации полимеров [Текст] / П. В. Козлов, С. П. Папков. – М. : Химия, 1982. – 224 с.
12. Барштейн, Р. С. Пластификаторы для полимеров [Текст] / Р. С. Барштейн, В. И. Кириллович, Ю. Е. Носовский. – М. : Химия, 1982. – 216 с.
13. Козлов, П. В. Пластификация [Текст] / П. В. Козлов, А. В. Ефимов // Энциклопедия полимеров. – 1974. – Т. 2. С. 627–633.
14. Jackson, W. J. Antiplasticization. II. Characteristics of plasticizers [Текст] / W. J. Jackson, J. R. Caldwell // J. Appl. Polymer Science. – 1967. – Vol. 11, № 2. – P. 211–227.
15. Ефимов, А. В. Явление пластификации и антипластификации в полимерных стеклах [Текст] / А. В. Ефимов, П. В. Козлов, Н. Ф. Бакеев // Докл. АН СССР. – 1974. Т. 230, № 3. – С. 639–641.
16. Хозин, В. Г. Усиление эпоксидных полимеров [Текст] / В. Г. Хозин. – Казань : Изд-во ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.
17. Бакнелл, К. Б. Ударопрочные пластики [Текст] / К. Б. Бакнелл; пер. с англ. под ред. И. С. Лишанского. – Л. : Химия, 1981. – 327 с.
18. Эпоксидные смолы и клеевые композиции [Текст] / Ю. С. Зайцев, Ю. С. Кочергин, М. К. Пактер, Р. В. Кучер. – Киев : Наукова думка, 1990. – 200 с.
19. Иржак, В. И. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства [Текст] / В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопан. – М. : Наука, 1979. – 248 с.
20. Пактер, М. К. О структурных особенностях эпоксидно-диановых олигомеров [Текст] / М. К. Пактер, А. А. Полянский, Ю. М. Будник // Синтез, свойства и методы исследования реакционноспособных олигомеров : сб. науч. тр. – М. : НИИТЭХИМ, 1985. – С. 3–10.
21. Кочергин, Ю. С. Регулирование свойств эпоксидно-каучуковых клеев с помощью наполнителей и ПАВ [Текст] / Ю. С. Кочергин, Т. А. Кулик // Интенсификация процессов склеивания : материалы семинара. – Л. : ЛДНТП, 1987. – С. 21–31.
22. Кочергин, Ю. С. Влияние ПАВ на свойства эпоксидно-каучуковых композиций [Текст] / Ю. С. Кочергин, Т. А. Кулик, А. Ф. Прядко // Пластические массы. – 1988. – № 1. – С. 44–47.

Получена 03.12.2019

Ю. С. КОЧЕРГІН, В. В. ЗОЛОТАРЬОВА
ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ
ДИГЛІЦИЛОВИХ ПОХІДНИХ ДИФЕНІЛОЛМЕТАНУ
ДО ВПО «Донецький національний університет економіки і торгівлі імені Михайла
Туган-Барановського»

Анотація. Виконано порівняльне дослідження властивостей епоксидних композиційних матеріалів на основі дифенілолметану і дифенілолпропану. Встановлено, що полімери на основі дифенілолметану перевершують аналоги на основі дифенілолпропану за рівнем міцності при розтягуванні, деформації при розриві, водостійкості, адгезійної міцності при зсуві і відриві при близьких значеннях теплостійкості і модуля пружності. Спостережуваний ефект обумовлений антипластифікацією в результаті взаємодії полярних груп полімеру і антипластифікатора, функцію якого виконують частини епоксидної смоли і затверджувача, що не прореагували. В широкому інтервалі концентрацій досліджено вплив модифікуючих добавок політетраметиленафірного гліколю і олігодиметилсилоксанового каучуку СКТН на деформаційно-міцнісні і адгезійні властивості полімерів на основі епоксидованих похідних дифенілолметану. Встановлено, що концентраційні залежності показників міцності при розтягуванні, деформації при розриві і роботи руйнування матеріалу мають екстремальний характер. В зоні малих концентрацій спостерігаються максимуми, інтенсивність і положення яких залежать від хімічної природи модифікаторів і режиму затвердження композиції. Для зразків, затверджених без підведення тепла ззовні, ефект зміцнення виражений більш рельєфно у порівнянні з термообробленими зразками.

Ключові слова: дигліцидилові ефіри дифенілолметану і дифенілолпропану, затверджувач, епоксидний композиційний матеріал, фізико-механічні та адгезійні властивості.

YURIY KOCHERGIN, VIKTORIYA ZOLOTAREVA
RESEARCH OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON DIGLYCYL
DIPHENYLOLMETHANE DERIVATIVES

State Organization of Higher Professional Education «Mikhail Turgan-Baranovsky Donetsk National University of Economics and Trade»

Abstract. A comparative study of the properties of epoxy composite materials based on diphenylolmethane and diphenylpropane is carried out. It was established that diphenylolmethane-based polymers are superior to diphenylpropane-based analogues in terms of tensile strength, tensile deformation, water resistance, shear and tear adhesion at close values of heat resistance and elastic modulus. The observed effect is due to anti-plasticization as a result of the interaction of the polar groups of the polymer and the anti-plasticizer, the function of which is performed by the unreacted parts of the epoxy resin and hardener. In a wide range of concentrations, the effect of modifying additives of polytetramethylene ether glycol and oligodimethylsiloxane rubber SKTN on the deformation-strength and adhesive properties of polymers based on epoxidized diphenylolmethane derivatives was studied. It is established that the concentration dependences of tensile strength, deformation at break and the work of fracture of the material are extreme. In the region of low concentrations, maxima are observed whose intensity and position depend on the chemical nature of the modifiers and the curing regime of the composition. For samples cured without external heat supply, the hardening effect is more pronounced in comparison with heat-treated samples.

Key words: diglycidyl ethers of diphenylolmethane and diphenylpropane, hardener, epoxy composite material, physicomechanical and adhesive properties.

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

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

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

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

Kochergin Yuriy – D. Sc. (Chem. Sc.), Professor, Commodity Research and Expertise of Non Foodstuff Department, State Organization of Higher Professional Education «Mikhail Turgan-Baranovsky Donetsk National University of Economics and Trade». Scientific interests: technology of polymeric and composite materials.

Zolotareva Viktoriya – Ph. D. (Eng.), Associate Professor, Commodity Research and Expertise of Non Foodstuff Department, State Organization of Higher Professional Education «Mikhail Turgan-Baranovsky Donetsk National University of Economics and Trade». Scientific interests: technology of polymeric and composite materials.