

УДК 541.678.5

ВПЛИВ ДІБУТИЛФТАЛАТУ НА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ МАТЕРІАЛІВ

Л. Д. МАСЛЕННИКОВА, С. А. ЧЕРНИХ

Національний авіаційний університет

Встановлено, що залежно від вмісту дібутилфталату змінюється адгезійна міцність епоксидолігомеру. Для руйнування взаємодій пластифікатора з епоксидолімерними молекулярними фрагментами має місце найбільша затрата води. Ударна в'язкість проявляє екстремальний мінімум, який охоплює максимальні значення адгезійної міцності в її концентраційній залежності від вмісту пластифікатора.

Епоксидні олігомери мають широке застосування у різних галузях господарства, так як вироби на їх основі характеризуються непоганою адгезією до поверхонь різноманітних матеріалів, мають добрі діелектричні характеристики, високу твердість і вологостійкість, стійкі до агресивних середовищ та різкої зміни температури тощо. До того ж, вони практично сумісні з різними за природою полімерами і тому використовуються як клеї, заливні компаунди, зв'язуючі у виробництві прес-матеріалів, склопластиків, захисних та декоративних покриттів [1].

Покращувати експлуатаційні властивості виробів на основі полімерів можна, з одного боку, внаслідок створення нових високомолекулярних сполук, а з іншого – модифікацією властивостей існуючих. Можливість створення композиційних сумішей із полімерів різної будови, вироби на основі яких мали б непогані експлуатаційні характеристики, може бути досягнута при хімічній взаємодії молекул епоксидної смоли з молекулами іншого полімеру. Для цього полімер має містити у своїй структурі функціональні групи, здатні при кімнатній температурі або нагріванні взаємодіяти з епоксидними групами смоли. При відсутності таких взаємодій наявна хімічна сполука в епоксидній смолі може виступати в ролі пластифікатора, зменшувати міжмолекулярні взаємодії епоксидного полімеру, збільшуючи його еластичність.

На підставі цього актуальними є дослідження впливу дібутилфталатного пластифікатора на властивості епоксидних покриттів. Тому була поставлена мета по вивченню впливу різних вмістів дібутилфталату на властивості епоксидного полімеру.

Об'єкти та методи дослідження

В якості досліджуваних матеріалів були використані епоксидна смола ЕД-20, отверджувач поліетиленполіамін (ПЕПА) та в якості пластифікатора був використаний дібутилфталат.

Проведено дослідження адгезії, водопоглинання модифікованих епоксидолімерів та ударної в'язкості. Адгезійні характеристики епоксидних композицій оцінювали по визначенню міцності при розриві склеєних поверхонь металічних «грибків». Міцність при розриві (на «грибах») визначали через 24 години після отверднення на розривній машині РМ-30 [2].

Розрахунок адгезійної міцності проводили за рівнянням:

$$\sigma_{\text{розр}} = P/F, \quad (1)$$

де P – руйнівне навантаження, H ; F – площа склеювання, m^2 ($F = \pi d^2/4$).

Вміст пластифікатора становив до 10 мас. %

Стійкість епоксидних композицій до дії води визначали таким чином. Відмічали зміну маси зразків, занурених у воду, через точно встановлені проміжки часу. В колби з дистильованою водою

занурювали зразки при кімнатній температурі. Через 24 години виймали зразки, залишки води видаляли зі зразків фільтрувальним папером і зважували на аналітичних вагах (ВЛР–200 г).

Розрахунок параметрів набухання проводили за рівнянням [3]:

$$X = \frac{m_k - m_n}{m_n} \times 100\%, \quad (2)$$

де m_n – початкова маса зразка, г; m_k – кінцева маса зразка, г.

Ударну в'язкість епоксидних клейових композицій визначали на приладі типу динстат у відповідності до ОСТ 90382-88 [4] і розраховували за рівнянням:

$$a_n = \frac{A_n}{e \cdot h}, \quad (3)$$

де a_n – ударна в'язкість, кгс·м/м²; A_n – робота, яка затрачена на руйнування зразка, кгс·м; e – ширина зразка, м; h – товщина зразка, м.

Одержання полімерних матеріалів з певним комплексом властивостей пов'язане не тільки з синтезом полімерів різної хімічної будови і їх хімічної модифікації, але й зі створенням структур, які забезпечують ці властивості. Одним із важливих методів структурної модифікації полімерів є пластифікація – введення в полімери різних рідин або твердих тіл, які покращують еластичність і морозостійкість матеріалу, а також полегшують їх переробку [5]. Фізико-хімічна сутність пластифікації полягає у зміні в'язкості системи, підвищенні гнучкості молекул і рухливості надмолекулярних структур, що і призводить до пониження температур склування і текучості, а також до зміни всіх властивостей матеріалів – діелектричних втрат, крихкості тощо.

Пластифікатор зазвичай вводять у полімер у рідкому стані. Це, як правило, висококиплячі, малолеткі рідини. Пластифікатор повинен мати високу температуру кипіння для того, щоб у процесі переробки полімеру і експлуатації виробу він не випаровувався. На практиці в якості пластифікаторів широко застосовують ефіри фталевої, себацінової, фосфорної і інших кислот, ряд продуктів природного походження (кам'яновугільна смола, мазут, гудрон) і інші. Можна застосовувати і тверді речовини, але їх температура розм'якшення повинна бути невисокою, щоб у процесі переробки вони розплавлялись або розм'якшувались. Пластифікатори іноді поділяють на пластифікатори-розчинники і пластифікатори-нерозчинники. До перших належать речовини, в яких даний полімер необмежено розчиняється, до других – речовини, в яких він обмежено набухає. Наприклад, касторове масло – це пластифікатор-нерозчинник для нітрату целюлози. Пластифікатор, який погано розчиняє даний полімер, інколи стає його хорошим розчинником у присутності іншої рідини, яка сама може бути як розчинником, так і нерозчинником даного полімеру. Це широко використовується: застосовують не один, а два пластифікатори або пластифікатор разом з яким-небудь розчинником [5, 6].

У літературних джерелах багатьох авторів існує багато теорій і механізмів пластифікації. Так, наприклад, при введенні полімеру в пластифікатор молекули останнього, так само як молекули розчинника, проникають у фазу полімеру і змінюють його структуру. Ступінь такої зміни залежить від термодинамічної спорідненості пластифікатора до полімеру. Якщо спорідненість велика (пластифікатор являється добрим розчинником полімеру), то його молекули проникають всередину будь-яких полімерних структур, поступово їх руйнуючи. Така пластифікація називається внутрішньоструктурною. Якщо пластифікатор є поганим розчинником полімеру і змішується з ним у дуже невеликих кількостях,

то його молекули проникають тільки у міжструктурні простори, і пластифікація називається міжструктурною. Механізми цих процесів різні [5, 6]. При внутрішньоструктурній пластифікації пластифікатор істинно розчиняється у полімері у будь-яких кількостях і впливає на конформацію і гнучкість макромолекул. При збільшенні об'ємної частки пластифікатора температура склування системи безперервно зменшується до температури склування самого пластифікатора. Теж саме відбувається і з в'язкістю системи. Чим кращий пластифікатор як розчинник, чим менша його в'язкість, тим менша в'язкість системи і нижча температура склування. Отже, речовина, яка являє собою більш кращий розчинник даного полімеру, одночасно являється і його більш кращим пластифікатором. По мірі погіршення спорідненості між компонентами пластифікуюча дія збільшується. При міжструктурній пластифікації істинно розчиняється (або поєднується) з полімером мізерна кількість пластифікатора, молекули якого адсорбуються на міжструктурній поверхні розділу, утворюючи найтонші мономолекулярні шари так званого граничного мастила, що полегшує рухливість надмолекулярних структур. Виникає колоїдна система, в якій пластифікатор виконує роль поверхнево-активної речовини (ПАР).

Унаслідок збільшення рухливості надмолекулярних структур, температура склування зменшується, але до певної межі. При великому вмісті пластифікатора він уже не надає пластифікуючої дії. Отже, і при міжструктурній пластифікації необхідна термодинамічна спорідненість пластифікатора і полімеру. Однак не проводиться аналіз пластифікації в термінах фізичних взаємодій пластифікатора з епоксидним олігомери і сформованим пластифікованим епоксидолігомером. Враховуючи те, що епоксидний олігомери містить –ОН групи, два етерні та два естерні оксигени, гліцедилові групи, групи CH_3 і ароматичні кільця, то існує взаємодія вказаних функціональних груп з наявними групами пластифікатора. Так як, нами використовувався дібутилфталат з наявними естерними групами, ароматичним кільцем і радикалом бутилового спирту з кінцевими CH_3 - групами, то між епоксидом і пластифікатором можуть формуватись водневі та іншого типу фізичні взаємодії.

Враховуючи те, що адгезійна міцність в залежності від вмісту пластифікатора (рис. 1) змінюється по складній функціональній залежності $\sigma = f(C)$ з мінімальним екстремальним значенням σ при вмісті 3,0 % (мас.) пластифікатора і екстремумом при вмісті 5,0 % (мас.) дібутилфталату з подальшим зменшенням адгезії до вмісту 10,0 % (мас.) пластифікатора, то має місце пластифікація і антипластифікація. Як видно із рис. 1 в концентраційній залежності адгезії існують два відрізки класичної пластифікації і антипластифікаційні ланки. Антипластифікація має місце при вмісті дібутилфталату в епоксидолігомері від 3,0 до 5,0 % (мас.) і помітна після вмісту пластифікатора в кількості 10,0 % (мас.). Тому представляє інтерес виявити характер зміни адгезійної міцності з аналізом фізичних взаємодій наявних груп епоксидолігомера з групами пластифікатора, що приводить до пластифікації і антипластифікації. При малих кількостях пластифікатора існує класична пластифікація, яку в загальних рисах можна охарактеризувати руйнуванням міжмолекулярних взаємодій молекул епоксиполімеру при одночасних взаємодіях карбонілів з ОН групами. Але при збільшенні кількості пластифікатора дві карбонільні групи пластифікатора взаємодіють з ОН групами двох макромолекул епоксидної складової, що приводить до збільшення міцності пластифікуючої системи, а при повному насиченні таких взаємодій антипластифікація уже проявляється в екстремумі при 5,0 % (мас.).

Одночасно в цей ефект вносять інші взаємодії типу $O \cdots CH_3$, а також спорідненості ароматичних фрагментів.

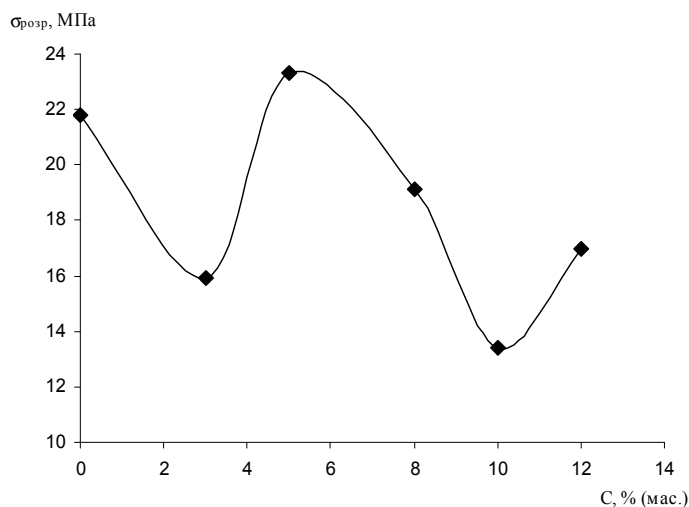


Рис. 1. Залежність адгезійної міцності епоксидних покриттів від вмісту дібутилфталату

Таким чином формування антипластифікації при вмістах 3,0 – 5,0 % (мас.) обумовлена фізичними взаємодіями функціональних груп. При збільшенні кількості пластифікатора активні центри для вище вказаних взаємодій відсутні і незв'язані молекули дібутилфталату при перемішуванні руйнують раніше сформовану структуру пластифікуючою дією, що проходить до 10,0 % (мас.). При подальшому збільшенні пластифікатора виникають нові взаємодії з формуванням трьохвимірної фізичної структури, тобто виникає аналогічна антипластифікація.

Викладені результати показали, що в залежності від вмісту пластифікатора має місце як пластифікація, так і антипластифікація. Одержані результати дають можливість вибирати сумішеві пластифіковані системи з максимальною адгезійною міцністю. Стійкість полімерів до дії агресивних середовищ характеризується зміною зовнішнього виду, маси та експлуатаційних характеристик виробів, що відбувається внаслідок фізичних (у фізично агресивних середовищах) або хімічних (в хімічно агресивних середовищах) перетворень. Стійкими до дії агресивних середовищ вважаються матеріали, у яких в цих середовищах не спостерігається зазначених вище змін або ці зміни є несуттєвими. Дослідження стійкості до дії агресивних середовищ, як правило, проводиться в модельних середовищах, в число яких входять вода, кислоти, луги, різні вуглеводневі розчинники, спирти, кетони, ефіри. Дані по хімічній стійкості дуже великі і вимагають особливого розгляду.

Більш детально зупинимося на водостійкості полімерів, яку характеризують кількістю поглиненої полімером води (рівноважне водопоглинання в холодній воді). Знання цієї характеристики необхідно, тому що при високих значеннях водопоглинання (зазвичай більш 0,1-0,5%) переробка багатьох полімерів неможлива без попередньої сушки. Крім того, зміна вмісту вологи в таких матеріалах при зміні вологості навколишнього середовища призводить до нестабільності механічних і особливо електричних характеристик виробів. Слід також зазначити, що збільшення водостійкості супроводжується одночасним зменшенням масло- і бензостійкості, які, у свою чергу, важливі при використанні полімерів для виготовлення упаковки, в автомобілебудуванні та ряді інших областей.

Зі збільшенням полярності полімерів їх водопоглинання зростає, при близькій полярності його величина менша у висококристалічних полімерів. Ця закономірність використовується для регулювання властивостей полімерів.

Водостійкість полімерних матеріалів. Контакт полімеру з водою звичайно призводить до набухання полімеру, в результаті чого може змінитися форма виробу і знизитися його міцність, діелектричні властивості і т.д. Водопоглинання може призвести також до розпаду хімічних зв'язків в молекулі полімеру; цей процес з помітною швидкістю протікає лише при підвищених температурах і переважно у випадку полімерів, одержуваних методом поліконденсації.

Водостійкість полімерних матеріалів оцінюють по зміні при контакті з водою діелектричних показників, ступеня набухання (водопоглинання) або одного з фізико-механічних показників матеріалу. У більшості випадків водостійкість полімерних матеріалів характеризують водопоглинанням - кількістю води, що поглинає матеріал за 24 год перебування у воді при кімнатній температурі. Водопоглинання виражають у відсотках від маси зразка або масою поглиненої води, віднесеної до одиниці поверхні зразка, наприклад в г/дм^2 , кг/м^2 .

Водостійкість полімерних матеріалів залежить від хімічної природи полімеру, його структури, ступеня затвердіння (вулканізації), способу переробки, товщини і пористості виробу, складу матеріалу. Для підвищення водостійкості полімерних матеріалів готові вироби піддають термічній обробці або наносять на них водостійкі покриття. Водостійкість шаруватих пластиків підвищують, застосовуючи апретовані наповнювачі.

Проведені нами дослідження впливу набухання у воді модифікованих епоксиполімерів пластифікатором показали (рис. 2), що найбільше поглинання води має місце при вмісті 5,0 % (мас.) дібутилфталату, що відповідає екстремуму адгезійної міцності (рис. 1) і вказує на необхідну кількість води (0,35 %) для руйнування максимальної фізичної антипластифікованої структури. Для пластифікованих зразків (при 10,0 % пластифікатора) спостерігається мінімальне значення адгезійної міцності і відповідно мінімальне значення затраченої води (0,21 %). Це вказує на те, що в неструктурованій пластифікації не затрачується вода на руйнування функціональних фізичних взаємодій між полімерною основою епоксиполімеру і пластифікатора.

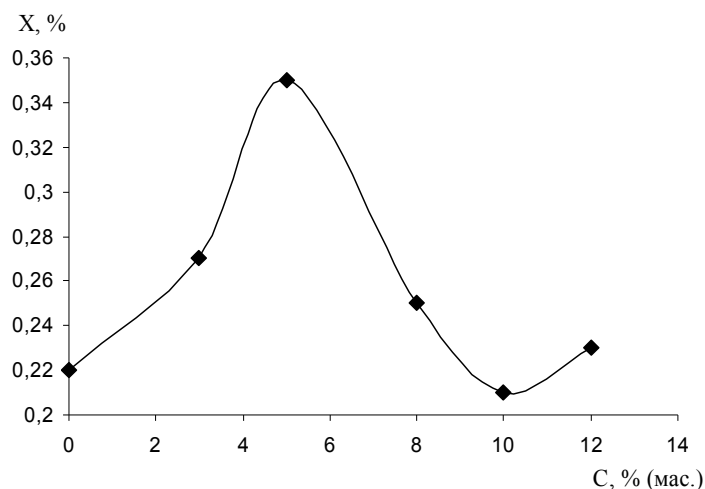


Рис. 2. Залежність водопоглинання епоксидних композицій від вмісту дібутилфталату

Наявність пластифікатора в епоксиполімері приводить до зміни ударної в'язкості (рис. 3), яка зменшується і протікає через мінімальне екстремальне значення, що охоплює область формування антипластифікації і її зменшення.

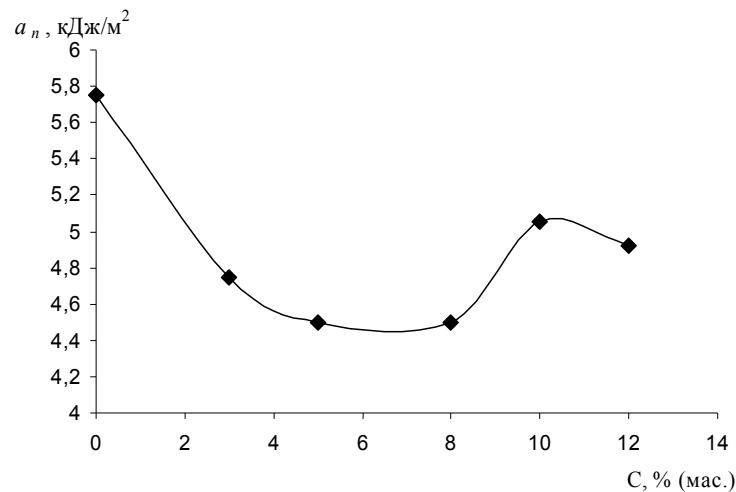


Рис. 3. Залежність ударної в'язкості епоксидних покриттів від вмісту дібутилфталату

Таким чином пластифікація епоксидного полімеру дібутилфталатом приводить до зміни ударної в'язкості і в залежності від його вмісту можна вибрати необхідну ударну в'язкість в залежності від технологічних вимог.

Висновки

На основі експериментальних результатів по впливу на пластифікуючу дію епоксиполімеру встановлено, що в залежності від його вмісту змінюється адгезійна міцність.

Показано, що при вмісті пластифікатора від 3,0 до 5,0 % (мас.) проявляється антипластифікація. При вмісті пластифікатора більше 10,0 % проявляється також антипластифікація.

Встановлено, що для руйнування взаємодій пластифікатора з епоксиполімерними молекулярними фрагментами при витримці адгезійного з'єднання у воді, має місце найбільша затрата води.

Установлено, що ударна в'язкість проявляє мінімум в тих значеннях, в яких адгезійна міцність проявляє максимальні значення в її концентраційній залежності.

ЛІТЕРАТУРА

1. Благоднарова А. А., Непомнящий А. И. Лаковые эпоксидные смолы. – М.: Химия, – 1970. – 248 с.
2. ГОСТ 14760-69. Клеи. Методы определения прочности при отрыве. – М.: Изд-во стандартов, – 1968. – 15 с.
3. ГОСТ 4650-80. Пластмассы. Методы определения водопоглощения. – М.: Изд-во стандартов.
4. ОСТ 90382-88. [Неметаллические материалы. Метод определения ударной вязкости на приборе типа динстат.](#)
5. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высш. шк., – 1966. – 503 с.
6. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. – М.: Химия, – 1978. – 544 с.

Надійшла