

*Л.А. Марковська***ЕПОКСИУРЕТАНОВІ КЛЕЙОВІ КОМПОЗИЦІЇ ЦІЛЬОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ****Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ**

Одержано епоксиретанові клейові композиції шляхом введення поліуретанового модифікатора в епоксидну основу. Досліджено фізико-механічні і експлуатаційні властивості, а також водо-, бензо- та хімічну стійкість цих композицій. Показано, що під впливом тривалої дії води, дизельного палива, хімічних середовищ (сірчаної, соляної та азотної кислот) відбувається руйнування епоксидних полімерів. Епоксиретанові композиції зберігають свої властивості під дією цих агресивних середовищ. При цьому епоксиретанові композиції відмічаються високою адгезійною міцністю при склеюванні різних матеріалів: полівінілхлориду, сталі, нержавіючої сталі та високими експлуатаційними властивостями і довговічністю, що забезпечується наявністю в складі епоксиретанових композицій реакціноздатного поліуретанового модифікатора, здатного до хімічної і фізичної взаємодії з основою епоксидної композиції з утворенням зшитої системи.

Розвиток сучасної промисловості і техніки створює необхідність в полімерних матеріалах з новим комплексом властивостей. Все більше значення серед таких матеріалів мають полімерні клейові композиції. Збільшуються і вимоги, які пред'являються до клейових композицій по мірі розширення галузі їх використання. У зв'язку з цим створення адгезивів з покращеним комплексом властивостей, а також направлена модифікація існуючих клейових композицій є актуальною [1,2]. Завдяки високій адгезії до різних матеріалів (склу, кераміки, дереву, пластмасам, металам) епоксидні полімери використовуються як клеї. Клейові з'єднання на основі епоксидних полімерів стійкі до дії води і характеризуються доброю механічною міцністю. Але епоксидні полімери дуже крихкі. У процесі тверднення основи епоксидних полімерів утворюються внутрішні напруження, що приводить до дефектності структури отверділих епоксидних полімерів, і під впливом тривалої дії води, атмосферних чинників, хімічних середовищ (розчинників, сірчаної, соляної та азотної кислот) відбувається руйнування таких полімерів та клейових з'єднань на їх основі [3,4].

Отже, при використанні композиційних матеріалів на основі клеїв, в тому числі й епоксидних, для збільшення їх довговічності (покращення експлуатаційних властивостей) велике значення має підвищення їх адгезійної міцності [5,6]. Найбільш перспективним для покращання міцності клейових композицій виявилось використання модифікаторів різної природи [7–15]. Такий спосіб модифікування композиційних матеріалів дає можливість отримувати композиції з комплексом заданих (запрограмованих) властивостей.

Тому метою даної роботи є створення епоксиретанових клейових композицій, які експлуатуються в умовах навантаження агресивних чинників техногенного походження (водні, лужні, слабкокіслі, солеві, органічні середовища), шляхом введення спеціальних модифікаторів.

Об'єктами дослідження були використані: епоксидна діанова смола ЕД-20 (ММ – 380, вміст епоксигруп – 21%);

2,4(2,6)-толуїлендіізоціанат: $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NCO})_2$ (ТДІ) Оліголіетери загальної структури $\text{HO}-[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_n-\text{OH}$, молекулярної маси 1000. Отверджувач поліетиленполіамін (ПЕПА)

Експериментальна частина

Життєздатність визначали візуально, методом спостереження кожної доби до желеутворення. Для визначення життєздатності використовували зразки епоксиретанової клейової композиції із вмістом різної кількості модифікатора, які вливали в хімічні склянки темного кольору з притертими пробками (для забезпечення герметичності) ємністю 150 мл у кількості 120–130 мл композиції.

Фізико-механічні властивості, а саме: адгезійну міцність, оцінювали по межі міцності при нормальному відриві (Р) за [16]. Відтворення значень показників перевіряли за результатами не менше 5 паралельних випробувань. Дослідження адгезійних властивостей проводили за допомогою сталевих зразків циліндричної форми діаметром 50 мм.

Клейову композицію розміщували між двома сталевими зразками, пришліфовували їх і залишали у вертикальному положенні на 30 діб при кімнатній температурі.

Стійкість до дії води, бензину (дизельного палива) та хімічних середовищ (сірчаної, соляної та азотної кислот) визначали за [17]. Суть методу заключається у визначенні зміни маси, лінійних розмірів і механічних властивостей стандартних зразків епоксидної та епоксиретанової клейових композицій після витримки протягом визначеного проміжку часу в реагентах: рідких хімічних речовинах, розчинах твердих хімічних речовин і технічних рідких середовищах (палива, масел та ін.). Результати досліджень, що одержані за даним стандартом дозволяють: встановити стійкість досліджуваних зразків клейових композицій в різних хімічних середовищах та встановити вплив введених в клейові композиції добавок (модифікаторів) на стійкість до дії хімічних середовищ.

ІЧ-спектроскопічні дослідження проводили на ІЧ-спектрометрі TENSOR 37 фірми «BRUKER».

Результати і їх обговорення

Було створено епоксиретанові клейові композиції декількох модифікацій. В якості модифікуючих добавок використовували різні кількості поліуретанового модифікатора з кінцевими реакційноздатними NCO-групами, синтезованого взаємодією діізоціанату та олігоетеру. Вміст поліуретанового модифікатора (ПУМ) в епоксиретанових клейових композиціях становить від 20–30 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксиду.

Результати дослідження фізико-механічних властивостей показали, що епоксидна композиція має достатньо високі показники міцності при склеюванні різних поверхонь (табл. 1). Модифікація епоксидної композиції поліуретановим модифікатором (ПУМ) забезпечує суттєве підвищення показників адгезійної міцності і життєздатності (не менше 10 місяців) основи епоксиретанових клейових композицій усіх модифікацій (табл. 1).

Для встановлення стійкості епоксидної та отриманих епоксиретанових композицій до дії різних хімічних середовищ із вихідної епоксидної композиції та епоксиретанових композицій із вмістом модифікатора 20, 25 і 30 мас.ч. готували 50%-ні розчини цих композицій в етилацетаті та виливали у спеціальні форми, в яких виконували отвердження протягом 30 діб при кімнатній температурі (до повного вичерпання реакційноздатних груп). Із отриманих плівок епоксидної композиції та епоксиретанових композицій готували зразки цих композицій згідно [17] та розміщували у відповідних хімічних середовищах, а саме: воді, дизельному паливі і 20% водних розчинах сірчаної, соляної та азотної кислот.

Результатами дослідження встановлено, що як епоксидна, так і епоксиретанові композиції характеризуються високою стійкістю до дії води (табл. 2). З таблиці видно, що приріст маси зразків епоксиретанових композицій при експозиції у воді протягом 72 год становить 2,3–2,58 мас.% і при подальшому витримуванні у воді практично не змінюється, в той час як приріст маси зразків епоксидної композиції спостерігається і при подальшому витримуванні її зразків у воді і через 120 год становить 3,47 мас.%. Отже, введення визначеної кількості поліуретанового модифікатора в склад епоксидної композиції приводить до підвищення її водостійкості.

Дослідження стійкості зразків епоксиретанових композицій до дії дизельного палива показали, що приріст маси зразків епоксиретанових композицій при витримуванні у дизельному паливі протягом 10-ти місяців незначний і становить 0,02–0,06 мас.% , як і після 5-ти діб, тобто, маса, зовнішній вигляд, механічні властивості практично не змінюється (табл. 3), що показує

Таблиця 1

Властивості епоксидної (1) та епоксиретанових (2–4) клейових композицій

№ п/п	Фізико-механічні властивості через 30 діб після склеювання			Життєздатність, місяці
	Міцність на нормальний відрив, сталь3–сталь3, МПа	Міцність на нормальний відрив, нержавіюча сталь–нержавіюча сталь, МПа	Міцність на нормальний відрив, полівінілхлорид–полівінілхлорид, МПа	
1	26,5	20,0	8,9	≤10
2	29,9	21,0	9,6	≤10
3	34,5	23,5	11,8	≤10
4	33,7	23,2	12,0	≤10

Таблиця 2

Дослідження стійкості до дії води епоксидної (1), епоксиретанових (2–4) клейових композицій

№ п/п	Вміст модифікатора, мас. ч.	Приріст (– зменшення) мас.% зразків епоксидної і епоксиретанових клейових композицій при витримуванні у воді протягом встановленого терміну, год								
		1	6	12	24	36	48	72	96	120
1	0	–0,77	–0,67	1,10	1,37	1,40	1,97	2,90	3,34	3,47
2	20	0,07	0,30	1,15	1,20	1,17	2,20	2,58	2,58	2,56
3	25	0,05	0,50	1,20	1,50	1,52	1,55	2,41	2,37	2,37
4	30	0,07	0,20	1,10	1,30	1,35	1,40	2,30	2,30	2,30

високу стійкість епоксиретанових композицій до дії дизельного палива, тобто, дизельне паливо практично не впливає на властивості епоксиретанових композицій. Чого не можна сказати про епоксидну композицію (табл. 3, зразок 1). Вже через 48 год витримування в дизельному паливі спостерігається помітне руйнування досліджуваних зразків (плівки міняють колір, темніють, скручуються, втрачають масу), а протягом 96 год руйнуються зовсім.

Подібна поведінка зразків епоксидної композиції спостерігається при дослідженні хімічної стійкості до дії 20%-них водних розчинів сірчаної, соляної та азотної кислот (табл. 4, зразки 1,5,9), а саме: через 24 год витримування в 20%-них водних розчинах сірчаної, соляної та азотної кислот плівки стають крихкими, через 96 годин відбувається помітне руйнування зразків, а через 120 годин вони руйнуються зовсім. Тоді як зразки всіх модифікацій епоксиретанових композицій навіть після 6-ти місячної експозиції у 20% водних розчинах сірчаної, соляної та азотної кислот не мають механічного руйнування і помітних змін зовнішнього вигляду та кольору, але мають приріст маси, який становить 15–17% після 6-ти місяч-

ної експозиції у 20%-них водному розчині соляної кислоти та 28–30% після 6-ти місячної експозиції у 20%-них водних розчинах сірчаної та азотної кислот. Тобто, введення визначеної кількості ПУМ в епоксидну композицію забезпечує стійкість її до дії розбавлених кислот (табл. 4, зразки 2–4; 6–8; 10–12).

Отже, в результаті здійснених досліджень показано, що клейові з'єднання на основі епоксидних полімерів характеризується високими фізико-механічними властивостями (табл. 1), але недовговічні. Як показав експеримент під впливом тривалої дії води, дизельного палива, хімічних середовищ (сірчаної, соляної та азотної кислот) відбувається руйнування таких полімерів, а значить і клейових з'єднань на їх основі (табл. 2,3,4).

У той же час епоксиретанові композиції відмічаються високою адгезійною міцністю при склеюванні різних матеріалів: полівінілхлориду, сталі, нержавіючої сталі та високими експлуатаційними властивостями і довговічністю.

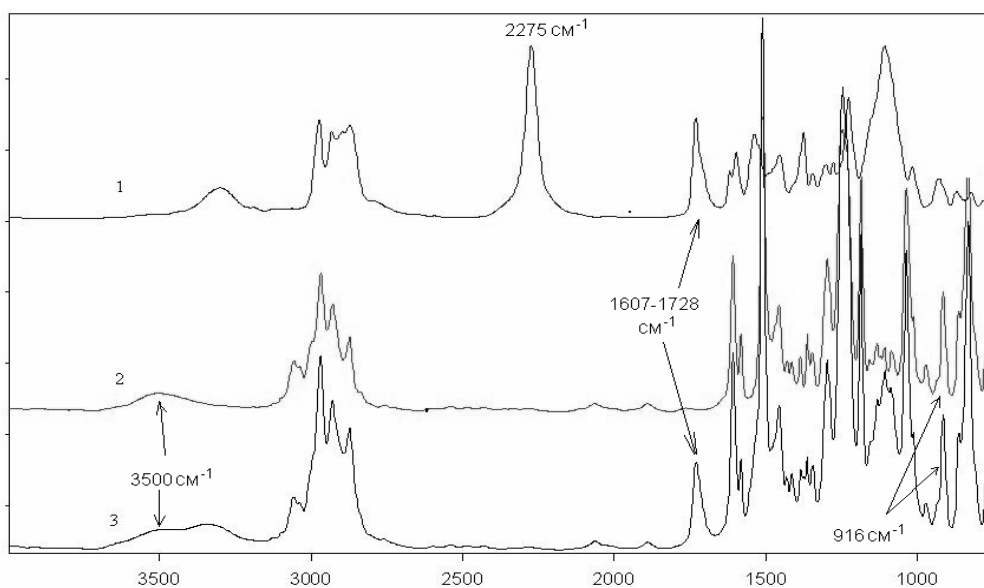
Одним із факторів впливу введеного в епоксидні клейові композиції модифікатора на їхні властивості є те, що епоксидні полімери тверднуть вже за 5 год, а отвердження ПУМ відбу-

Таблиця 4
Дослідження хімічної стійкості до дії розбавлених (20%-ного водного розчину) сірчаної, соляної та азотної кислот епоксидної (1,5,9) і епоксиретанових клейових композицій

№ п/п	Вміст модифікатора, мас.ч.	Приріст (– зменшення) мас.% зразків епоксидної і епоксиретанових клейових композицій при витримування в 20% водному розчині сірчаної (1–4), соляної (5–8) і азотної (9–12) кислот протягом встановленого терміну, год											
		1	6	12	24	36	48	72	96	120	4320 (6 міс.)		
1	0	0,00	0,10	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	10,00	руйнування	руйнування	руйнування	–
2	20	0,30	1,20	2,20	4,20	6,30	8,30	9,10	11,36	13,06	13,06	28,40	28,40
3	25	0,29	1,00	1,91	3,55	5,10	7,10	8,70	10,78	12,24	12,24	28,40	28,40
4	30	0,27	1,22	2,42	4,80	6,70	9,40	9,60	11,92	13,28	13,28	28,20	28,20
5	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,60	руйнування	руйнування	руйнування	–
6	20	0,08	0,40	0,80	1,70	3,16	4,08	5,10	5,36	6,06	6,06	17,00	17,00
7	25	0,12	0,50	0,85	1,75	3,50	4,13	6,00	6,58	6,84	6,84	15,60	15,60
8	30	0,10	0,52	0,92	2,50	3,70	4,10	5,60	5,92	6,28	6,28	15,20	15,20
9	0	0,00	0,02	0,20	–0,30	–5,00	–7,10	–10,00	–14,80	руйнування	руйнування	руйнування	–
10	20	0,08	0,40	0,80	4,15	6,30	8,30	9,10	12,40	14,06	14,06	29,90	29,90
11	25	0,12	0,50	0,85	5,16	10,12	12,10	14,10	15,90	16,31	16,31	30,60	30,60
12	30	0,10	0,52	0,92	2,50	10,70	12,30	14,21	15,92	16,28	16,28	30,10	30,10

Таблиця 3
Дослідження стійкості до дії дизельного палива епоксидної (1) і епоксиретанових (2–4) клейових композицій

№ п/п	Вміст модифікатора, мас.ч.	Приріст (– зменшення) мас.% зразків епоксидної і епоксиретанових клейових композицій при витримування у дизельному паливі протягом встановленого терміну, год										
		1	6	12	24	36	48	72	96	120	7440 (10 міс.)	
1	0	0,000	0,000	–0,700	–1,700	–5,900	–6,300	–6,500	руйнування	руйнування	руйнування	–
2	20	0,000	0,000	0,000	0,020	0,030	0,034	0,017	0,090	0,060	0,060	0,060
3	25	0,000	0,000	0,010	0,020	0,024	0,026	0,020	0,025	0,024	0,024	0,024
4	30	0,000	0,000	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,020	0,020	0,020	0,020



ІЧ-спектри поліуретанового модифікатора (1), епоксидної смоли (2), основи епоксиуретанової композиції (3)

вається протягом 3 діб тільки на 70%, тобто, тверднення епоксидного полімеру відбувається в середовищі неотвердженого ПУМ, завдяки чому створюються сприятливі умови для фізичної взаємодії між епоксидною складовою композиції і поліуретановим модифікатором, що забезпечує релаксацію внутрішніх напружень, що утворюються в процесі тверднення епоксидних полімерів і приводить до формування більш впорядкованої бездефектної структури отверджених епоксиуретанових композитів і до покращання їх властивостей.

З метою встановлення факту хімічної взаємодії ПУМ і епоксидної композиції, було здійснено ІЧ-спектральне дослідження ПУМ (рисунок, сп.1), основи епоксидної композиції (рисунок, сп.2) і основи епоксиуретанової композиції (рисунок, сп.3).

Так спектр ПУМ характеризується наявністю смуги поглинання 2275 см^{-1} , яка обумовлена валентними коливаннями ізоціанатних (NCO) груп, і смуги поглинання уретанових груп $1607\text{--}1728\text{ см}^{-1}$ (рисунок, сп.1). У спектрі основи епоксидної композиції (рисунок, сп.2) спостерігається широка смуга поглинання в області $3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, що свідчить про наявність гідроксильних груп в основі епоксидної композиції. Відсутність у спектрі основи епоксиуретанової композиції (рисунок, сп.3) смуги поглинання NCO груп в області 2275 см^{-1} , зменшення інтенсивності смуг поглинання епоксидних (916 см^{-1}) і гідроксильних груп в області $3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, а також поява смуги поглинання уретанових груп в області $1607\text{--}1728\text{ см}^{-1}$ свідчить про хімічну взаємодію NCO груп ПУМ з гідроксильними групами основи епоксидної композиції з утворенням уретану.

Висновки

Одержання епоксиуретанової композиції з

покращеними властивостями, а саме: високими фізико-механічними і експлуатаційними властивостями, а також водо-, бензо- та хімічною стійкістю забезпечується наявністю в її складі реакційноздатного поліуретанового модифікатора, здатного до хімічної і фізичної взаємодії з основою епоксидної композиції.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Басин В.Е. Адгезионная прочность. – М.: Химия, 1981. – 208 с.
2. Кардашов Д.А., Петрова А.П. Полимерные клеи. – М.: Химия, 1983. – 256 с.
3. Бикерман Я.О. Новые представления о прочности адгезионных связей полимеров // Успехи химии. – 1972. – Т.41. – Вып.8. – С.1431-1464.
4. Bikerman I.I. The Science of adhesive Joints. – N-Y, London: Acad. press, 1968. – 349 p.
5. Имото Минору. Теория адгезии и клеящие вещества. – 1984. – Т.20. – № 9 – С.438-439.
6. Fourche Georges. An overvien of polymer adhesion. Part 1. Fundamentals // Polym. Eng. And Sci. – 1995. – Т.35. – № 12. – С.957-967.
7. Семенович Г.М., Липатов Ю.С. Структура и свойства граничных слоев полимеров // Физико-химия полимерных систем. – 1986. – Т.1. – С.186-221.
8. Строганов В.Ф., Савченко В.Н., Омельченко С.И. Циклокарбонаты и их применение для синтеза полимеров. – М.: НИИТЭХИМ, 1984. – 22 с.
9. Строганов В.Ф., Савченко В.Н., Козлова Л.В. и др. // Пластмассы. – 1984. – № 5. – С.6-7.
10. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениклопан Н.С. Сетчатые полимеры (синтез, структура, свойства). – М.: Наука, 1979. – 248 с.
11. Иржак В.И., Розенберг Б.А. Особенности кинетики формирования сетчатых полимеров // Высокомолекул. соед.

– 1985. – Т. 27А. – № 9. – С.1795-1808.

12. *Строганов И.В., Строганов В.Ф.* Особенности структурообразования и свойства изоцианатных эпоксиретановых полимеров // Клеи. Герметики. Технологии. – 2005. – № 7. – С.12-17.

13. *Stroganov V.F., Stroganov I.V.* Structuralization and Properties of Nonisocyanate Epoxyurethane Polymers, Polymer Science, Ser. C. – 2007. – Vol.49. – № 3. – P.257-263.

14. *Взаимная* пластификация полимер-полимерных систем с высокой удельной функциональностью / Строганов В.Ф., Михальчук В.М., Зайцев Ю.С., Маклаков Л.И., Липатов Ю.С. // Докл. АН СССР. – 1987. – Т.292. – № 3. – С.670-673.

15. *Строганов В.Ф.* Проблемы адгезионной прочно-

сти при склеивании высокоэнергетических субстратов // Известия КГАСУ. – 2012. – № 1. – С.118-127.

16. *ГОСТ 14760 – 69.* Клеевые соединения металлов. Метод определения прочности при отрыве. Ввод. 01.07.70 до 01.07.95. – М.: Из- во стандартов, 1981. – 5 с.

17. *ГОСТ 12020-72.* Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред. – М.: Из- во стандартов, 1980. – 13 с.

Надійшла до редакції 31.07.2012