

УДК 667.64:678.026

О. Акімов

Херсонська державна морська академія

ОПТИМІЗАЦІЯ СПІВВІДНОШЕННЯ СКЛАДОВИХ КОМПОЗИЦІЙ, ЯКА СКЛАДАЄТЬСЯ З ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГІДНОЇ СМОЛИ ТА ЕПОКСИДНОГО ОЛІГОМЕРУ

На основі результатів експериментальних досліджень показників адгезійної міцності при відриві і зсуві та залишкових напружень отримано оптимальне співвідношення складових у епоксидно-формальдегідній композиції, яке становить: 60 мас. ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 та 40 мас. ч. фенолформальдегідної смоли резольного типу марки ФРВ-1. Встановлено, що при введенні фенолформальдегідної смоли до епоксидного олігомеру отримують композицію, яка відзначається поліпшеними фізико-механічними властивостями. Також доведено, що використання фенолформальдегідної смоли дозволяє затверджувати епоксидний олігомер прямим нагріванням без введення додаткових твердників. Визначено, що температура шивання епоксидно-формальдегідної композиції вказаного складу становить $T = 393 \pm 5 \text{ K}$ з витримкою впродовж часу $2,0 \pm 0,05 \text{ год}$ та наступним охолодженням у термошафі впродовж часу $12,0 \pm 0,1 \text{ год}$.

Відповідно до механізму затвердження розроблених матеріалів їх фізико-механічні властивості, залежно від співвідношення інгредієнтів та режимів термооброблення, визначаються вмістом гель-фракції у композиції. Доведено, що остання, у свою чергу, визначається густиною тривимірної сітки, сформованої як боковими групами, так і сегментами основного ланцюга компонентів. Враховуючи це, визначальним є кількість макромолекул у об'ємі компаунду, яка, відповідно, регулюється вмістом наперед заданих компонентів.

Ключові слова: композиція, фенолформальдегідна смола, епоксидний олігомер, адгезійні властивості.

А. Акімов

ОПТИМІЗАЦИЯ СООТНОШЕНИЯ СОСТАВЛЯЮЩИХ КОМПОЗИЦИИ, СОСТОЯЩЕЙ ИЗ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ И ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

На основании результатов экспериментальных исследований показателей адгезионной прочности при отрыве и сдвиге и остаточных напряжений получено оптимальное соотношение составляющих в эпоксидно-формальдегидной композиции, которое составляет 60 масс. ч. эпоксидного олигомера ЭД-20 и 40 масс. ч. фенолформальдегидной смолы резольного типа марки ФРВ-1. Установлено, что при введении фенолформальдегидной смолы в эпоксидный олигомер получают композицию, которая отмечается улучшенными физико-механическими свойствами. Также доказано, что использование фенолформальдегидной смолы позволяет отверждать эпоксидный олигомер прямым нагревом без введения дополнительных отвердителей. Установлена температура шивания эпоксидно-формальдегидной композиции указанного состава, которая составляет $T = 393 \pm 5 \text{ K}$ с выдержкой в течение $2,0 \pm 0,05 \text{ ч}$ и последующим охлаждением в термошкафу в течении $12,0 \pm 0,1 \text{ ч}$.

В соответствии с механизмом отверждения разработанных материалов их физико-механические свойства, в зависимости от соотношения ингредиентов и режимов термообработки, определяются содержанием гель-фракции в композите. Доказано, что последняя, в свою очередь, определяется плотностью трехмерной сетки, сформированной как боковыми группами, так и сегментами основной цепи компонентов. Учитывая это, определяющим является количество макромолекул в объеме компаунда, которая, соответственно, регулируется содержанием заранее заданных компонентов.

Ключові слова: композиция, фенолформальдегидная смола, эпоксидный олигомер, адгезионные свойства.

O. Akimov

COMPONENTS OPTIMIZATION OF THE COMPOSITION CONSISTING OF PHENOL-FORMALDEHYDE RESIN AND EPOXY OLIGOMER

Based on the experimental results indicators adhesive strength of isolation and displacement and residual stresses obtained optimal ratio of components in the epoxy-formaldehyde composition, which is 60 parts epoxy oligomer ED-20 and 40 parts rezol type phenol-formaldehyde resins marks FRV-1. It was established that the addition of phenol-formaldehyde resin to epoxy oligomer obtained composition becomes greater rigidity, improved friction properties, but decreases its toughness. It is also known that the addition of phenol-formaldehyde resins allows curable epoxy oligomer direct heating without additional hardener. Determined that the temperature of the epoxy-formaldehyde crosslinking composition of said composition is $393 \pm 5 \text{ K}$ of the exposure over $2,0 \pm 0,05 \text{ hours}$ and subsequent cooling in the oven during the time $12,0 \pm 0,1 \text{ hour}$.

In accordance with the curing mechanism of the developed materials their physico-mechanical properties, depending on the ratio of ingredients and heat treatment conditions are determined by a gel in the composite. It is proved that the latter, in turn, determined by the density three-dimensional grid formed by the side groups and main chain segment components. Taking this into account in determining the amount of macromolecule is in the amount of the compound which, accordingly, regulates the predetermined components.

Keywords: composition, phenol-formaldehyde resin, epoxy oligomer, adhesive properties.

Постановка проблеми. Розвиток нової техніки у сучасних умовах неможливий без використання полімерних матеріалів і, особливо, захисних покриттів на їх основі, які б мали підвищені показники фізико-механічних властивостей, поліпшені антифрикційні характеристики,

меншу токсичність та горючість. Для елементів енергетичних установок, машин та механізмів, що експлуатуються під дією високих температур та тисків робочих речовин характерне використання спеціальних покриттів на основі полімерів. Найважливішими характеристиками зазначених покриттів є тепло- та вогнестійкість, стійкість до дії агресивних середовищ (паливо, мастило, вода, поверхнево-активні речовини та ін.) [1, 2, 3].

Одним із напрямків вирішення даної проблеми є формування захисних покриттів для елементів енергетичного та механічного устаткування з використанням фенопластів. Фенопласти – термостійкі смоли, які містять гетероатоми, модифіковані металами та металоїдами, а також полімери, які отримують шляхом матричних поліреакцій [4, 5]. Їх отримують із фенолів і альдегідів, переважно формальдегіду; кінцевим продуктом є фенолформальдегідна смола, яка є результатом поліконденсації фенолу з формальдегідом. Фенолоформальдегідні полімери застосовують у вигляді пресувальних композицій з різними наповнювачами, а також при виробництві лаків і клеїв. Полімеризовані смоли характеризуються високими показниками тепло-, водо- та кислотостійкості, а у поєднанні з наповнювачами, поліпшеною механічною міцністю [2].

Формування компаундів у вигляді епоксидних олігомерів та фенолформальдегідних смол повинно забезпечувати комплексне поліпшення властивостей «зшитого» матеріалу, як за рахунок утворення додаткових просторових структур у резиті, так і за наявності у епоксидному ланцюгу полярних функціональних груп [1].

У зв'язку з широким застосуванням фенолформальдегідних смол у промисловості і в побуті на сьогодні виникла необхідність отримання нових видів фенопластів, які мають універсальний комплекс властивостей під час експлуатації в різних умовах [2; 6]. У цьому аспекті цікавим з наукової і практичної точки зору є формування компаундів, що містять фенолформальдегідні смоли і епоксидні олігомери [4].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Вітчизняне виробництво компонентів для епоксикомпозитних матеріалів забезпечує розвиток промисловості як України, так і Європи в цілому [1]. На сьогодні широко і ефективно використовують композитні матеріали на основі епоксидіанової смоли ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). Проте, для поліпшення властивостей композитів епоксидні зв'язувачі модифікують. Виділяють фізичну і хімічну модифікацію. У процесі хімічної модифікації видозмінюється сіткова структура полімеру за рахунок додавання нових компонентів. Наприклад, введення фенолформальдегідних смол збільшує жорсткість епоксидного компаунду, але при цьому знижується ударна в'язкість. У процесі фізичної модифікації у епоксидну смолу додають компоненти, які хімічно не взаємодіють з олігомером. Як результат, наприклад, введення каучуку в епоксидну смолу сприяє збільшенню ударної в'язкості композиту.

Епоксидну смолу як самостійний реагент не застосовують. Зшивають її затверджувачами гарячого і холодного тверднення після модифікування чи пластифікації іншими мономерами чи полімерами. Гідродинамічне суміщення різних видів смол і твердників за наперед заданими температурно-часовими режимами забезпечує отримання композитів з прогнозованими властивостями. Слід зазначити, що епоксидні композиції затверджують за температури від -10 до + 200 °С [1; 3; 7].

У цьому аспекті цікавим для дослідження є технологічні аспекти модифікації епоксидного олігомеру ЕД-20 форполімером – фенолформальдегідною смолою резольного типу марки ФРВ-1 (СТУ 14-07-8565). Форполімер ФРВ-1 – це гомогенна в'язка рідина (від вишневого до темно-коричневого кольору) зі слабким запахом фенолу і формальдегіду. Водночас, це – полідисперсна суміш первинних продуктів конденсації фенолу з формальдегідом у присутності їдкого натрію у вигляді каталізатора.

Встановлено, що змінюючи співвідношення фенолоформальдегідної і епоксидної компонент, температури зшивання та температурно-часових параметрів тверднення можна істотно змінювати адгезійну міцність, твердість, теплостійкість, стійкість до кислот та лугів, еластичність епоксидно-фенолоформальдегідних композитів [7].

Відомо, що властивості фенолформальдегідних смол і матеріалів на їх основі значною мірою визначаються умовами їх затвердження [2, 7]. Виходячи з цього, важливим завданням матеріалознавців є встановлення оптимальних температурно-часових режимів затвердження компаундів, що містять водночас фенолформальдегідні та епоксидні смоли за наперед визначених концентрацій. Відповідно до механізму затвердження таких матеріалів їх фізико-механічні властивості, залежно від співвідношення інгредієнтів та режимів термооброблення, визначаються вмістом гель-фракції у композиті. Остання, у свою чергу, визначається густиною тривимірної сітки, сформованої як боковими групами, так і сегментами основного ланцюга компонентів.

Враховуючи це, визначальним є кількість макромолекул у об'ємі компаунду, яка, відповідно, регулюється вмістом наперед заданих компонентів [7].

У якості теплового режиму для затверджування фенолформальдегідних смол рекомендують температури від 160 до 180 °С з витримкою за різного часу (у хвиликах на 1 мм товщини зразка) [7]. Додатково авторами експериментально встановлено, що покращені властивості модифікованих полімерних композитів на основі фенолформальдегідних смол досягають у процесі їх затверджування при температурі $T = 160$ °С впродовж часу 1,0 год [7]. Крім того, слід зазначити, що при модифікації фенолформальдегідних смол моноепоксидами відбувається взаємодія епоксидних груп модифікуючих агентів з гідроксильними групами фенольних смол, а у випадку фенольних смол резольного характеру – ще й з метілольними групами [7].

Виходячи з наведеного вище, для отримання композиту з поліпшеними фізико-механічними та адгезійними властивостями актуальним є поєднання фенолформальдегідної та епоксидної смол за оптимального співвідношення інгредієнтів.

Мета роботи – за показниками адгезійних властивостей визначити оптимальне співвідношення складових композиції, яка складається з фенолформальдегідної смоли резольного типу марки ФРВ-1 та епоксидного олігомеру марки ЕД-20.

Матеріали та методика дослідження. У вигляді компонентів для полімерної композиції використовували фенолформальдегідну смолу (ФФС) резольного типу марки ФРВ-1 та низькомолекулярний епоксидний олігомер (ЕО) марки ЕД-20.

Слід зазначити, що при гідродинамічному суміщенні ФФС та ЕО формується композит з поліпшеними показниками міцності, антифрикційними властивостями, але незначною ударною в'язкістю [5]. Також показано, що композицію на основі ФФС та ЕО затверджують прямим нагріванням без додаткових твердників.

З метою визначення оптимального співвідношення між концентрацією ФФС та ЕО у композиції досліджували адгезійні властивості розроблених матеріалів. Співвідношення концентрації ФФС та ЕО змінювали суміщенням 20, 40, 50, 60 та 80 мас. ч. ЕО та, відповідно, – 80, 60, 50, 40 та 20 мас. ч. ФФС.

У роботі досліджували такі властивості композицій: адгезійна міцність при відриві й зсуві та залишкові напруження.

Адгезійну міцність композицій до металевої основи досліджували, вимірюючи руйнівне напруження при рівномірному відриві пари склеєних зразків («метод грибків») згідно ГОСТу 14760-69. Дослідження адгезійної міцності при зсуві проводили згідно ГОСТу 14759-69, аналогічно вимірюючи силу відривання клейових з'єднань сталених зразків на автоматизованій розривній машині УМ-5 при швидкості навантаження $v = 10$ Н/с. Діаметр робочої частини сталених зразків при відриві становив – $d = 25$ мм. Слід зазначити, що площа склеювання зразків, які досліджували при відриві та зсуві, була однаковою.

Залишкові напруження у покриттях визначали консольним методом [5]. Покриття з товщиною $\delta = 0,1 \dots 0,3$ мм формували на сталій основі. Параметри основи: загальна довжина – $l = 100$ мм; робоча довжина – $l_0 = 80$ мм, товщина – $\delta = 0,3$ мм.

Затверджували матеріали за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримання впродовж часу $12,0 \pm 0,1$ год за температури $T = 300 \pm 2$ К, нагрівання зі швидкістю $v = 3$ К/хв до температури $T = 393 \pm 2$ К, витримання зразків за даної температури впродовж часу $2,0 \pm 0,05$ год, повільне охолодження до температури $T = 300 \pm 2$ К та витримання у термошафі впродовж часу $12,0 \pm 0,1$ год, надалі витримували зразки на повітрі з метою стабілізації структурних процесів у композиції впродовж часу 24 год за температури $T = 300 \pm 2$ К з наступним проведенням експериментальних випробувань.

Результати досліджень та їх обговорення. Загальновідомо [1, 3, 5], що оптимальна температура зшивання композицій на основі епоксидної смоли ЕД-20 становить $T = 393$ К. У результаті проведених досліджень за показниками адгезійної міцності при відриві і зсуві та залишкових напружень визначено оптимальне співвідношення між концентраціями складових композиції, яка складається з фенолформальдегідної смоли резольного типу марки ФРВ-1 та епоксидного олігомеру ЕД-20. Результати дослідження властивостей композицій наведено у табл. 1 та на рис. 1.

Таблиця 1.

Адгезійні властивості композитів

Властивості	Композиція 1	Композиція 2	Композиція 3	Композиція 4	Композиція 5
σ_a , МПа	22,46	36,55	33,48	16,92	16,64
τ , МПа	16,22	19,31	17,12	12,47	12,25
σ_3 , МПа	3,30	4,80	3,46	2,10	2,00

Примітка. σ_a – адгезійна міцність при відриві; τ – адгезійна міцність при зсуві; σ_3 – залишкові напруження;

Композиція 1 – композиція на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 (80 мас. ч.) і фенолформальдегідної смоли ФРВ-1 (20 мас. ч.) за температури зшивання $T = 393$ К;

Композиція 2 – композиція на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 (60 мас. ч.) і фенолформальдегідної смоли ФРВ-1 (40 мас. ч.) за температури зшивання $T = 393$ К;

Композиція 3 – композиція на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 (50 мас. ч.) і фенолформальдегідної смоли ФРВ-1 (50 мас. ч.) за температури зшивання $T = 393$ К;

Композиція 4 – композиція на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 (40 мас. ч.) і фенолформальдегідної смоли ФРВ-1 (60 мас. ч.) за температури зшивання $T = 393$ К;

Композиція 5 – композиція на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 (20 мас. ч.) і фенолформальдегідної смоли ФРВ-1 (80 мас. ч.) за температури зшивання $T = 393$ К.

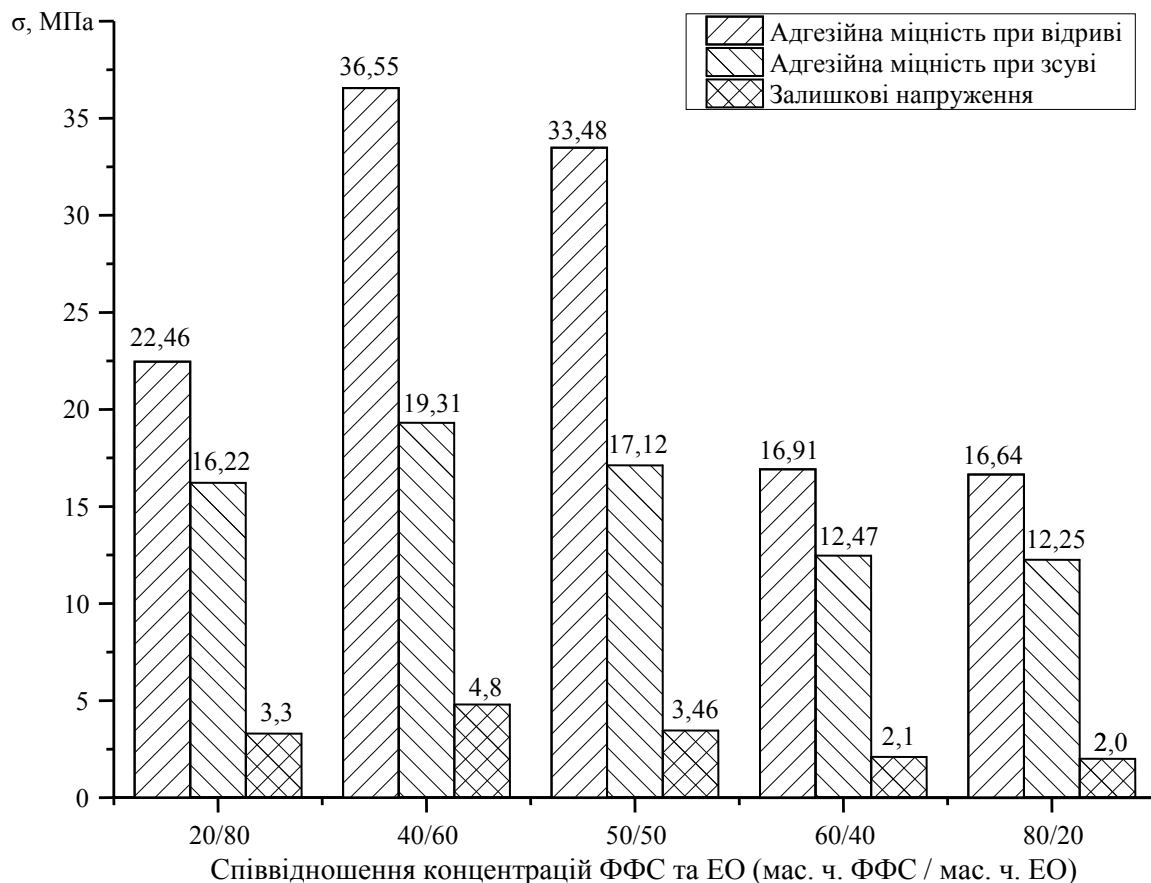


Рис. 1. Залежність адгезійних властивостей матриці від співвідношення концентрацій ФФС та ЕО за температури зшивання $T = 393$ К

Аналізуючи отримані результати дослідження (табл. 1), можна констатувати, що адгезійні властивості матеріалу (композиція 2) на основі 60 мас. ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 і 40 мас. ч. фенолформальдегідної смоли резольного типу марки ФРВ-1 за температури зшивання ($T = 393$ К) мають максимальні значення, порівняно з аналогічними показниками композицій за вибраного співвідношення компонентів. Зокрема, показники адгезійних властивостей композиції 2 при відриві і зсуві склали $\sigma_a = 36,55$ і $\tau = 19,31$ МПа відповідно. При цьому залишкові напруження у даному матеріалі склали $\sigma_3 = 4,8$ МПа.

Висновки. На основі результатів експериментальних досліджень можна констатувати, що за показниками адгезійної міцності при відриві і зсуві та залишкових напружень оптимальне співвідношення складових у композиції становить: 60 мас. ч. епоксидного олігомери ЕД-20 та 40 мас. ч. фенолформальдегідної смоли марки ФРВ-1.

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др.; под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
2. Фенольные смолы и материалы на их основе / А. Кноп, В. Шейб; пер. с англ. А.М. Василенко; ред. Ф. А. Шутов. – М.: Химия, 1983. – 280 с.
3. Стухляк П.Д. Эпоксидные композиты для защитных покрытий / П.Д. Стухляк. – Тернополь: Збруч, 1994. – 177 с.
4. Фенопласты /А. Бахман, К. Мюллер; Пер. с нем. Л.Р. Вин и др. - М.: Химия, 1978. - 288 с.
5. Букетов А.В. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів / А.В. Букетов, П.Д. Стухляк, Є.М. Кальба; Терноп. держ. техн. ун-т ім. І.Пулюя. – Т.: Збруч, 2005. – 182 с.
6. Феноло-альдегидные смолы // Российский энциклопедический словарь / глав. ред. А.М. Прохоров. - М.: «Большая российская энциклопедия», 2000. - Книга 2. - С.1663.
7. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе / А.Ф. Николаев. – М.-Л.: Химия, 1966. – 768 с.

Стаття надійшла до редакції 08.09.2015.