

Висновки

Отже, проаналізувавши ринок біжутерії в Україні, можна з упевненістю сказати: на сьогодні він лише починає насичуватись, що дає змогу підприємцям створювати та розширювати власний бізнес. У той же час кількість дешевої китайської та корейської продукції скорочується, і на ринку з'являються вироби вітчизняного виробництва.

Що стосується ринку прикрас ручної роботи, то на ньому спостерігається поява такої проблеми, як відсутність достатньої інформації про виробників. Тобто кожен майстер працює локально, відокремлено від світу хенд-мейду, і виробники об'єднуються лише в невеликі групи майстрів, чії роботи представлені на тому чи іншому сайті посередників та магазинів. Відчувається брак загального інформаційного порталу для виробників прикрас ручної роботи, де можна було б отримати інформацію про товари різних груп та видів ручної роботи, це допомогло б відслідковувати конкурентів і стимулювати якість виробів ручної роботи, а також уникати копій та плагіатів на авторські товари.

Для вирішення цих проблем необхідно проводити виставки – ярмарки, на яких дизайнери могли б представляти та презентувати товар для інших майстрів та відвідувачів виставки. Це дасть змогу виробникам знайти корпоративних замовників та постійних клієнтів. Іншим перспективним шляхом реалізації продукції майстрів українського хенд-мейду є співпраця з магазинами. Загалом перспективними шляхами продажу для українських дизайнерів своїх виробів можуть бути: інтернет-торгівля, магазинна торгівля, торгівля на виставках – ярмарках, реалізація продукції через посередників.

Список літератури

1. Свой бизнес – бижутерия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.torgsoft.com.ua/index.php?option=com_content&task=view&id=112&Itemid=62>.
2. Сумарний обсяг імпорту та експорту окремих підгруп товарів за кодами УКТЗЕД [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <<http://www.customs.gov.ua/dmsu/control/cstat/fl1a/showstat>>.
3. Обзор рынка бижутерии и аксессуаров [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <<http://anava.rutkin.info/node/49>>.
4. Гаєва Ю. Біжу вже. Біжу! / Ю. Гаєва // Власть Денег. – 2010. – № 253. – С. 3.

УДК 678.7

Пиріков О.В., канд. техн. наук, доц.,

Лойко Д.П., канд. техн. наук, проф., Куделіна Г.М. (ДонНУЕТ, Донецьк)

СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ СТВОРЕННЯ КЛЕЙОВИХ КОМПАУНДІВ З ПІДВИЩЕНИМИ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Описано результати досліджень порівняльного впливу рідких карбоксилатних бутадієнових і полісульфідних каучуків на фізико-механічні й адгезійні властивості епоксидних клейових композицій, які затверднені диетилентриамі-

ном та поліоксипропілентриаміном, що мають різну хімічну природу. Встановлено, що карбоксилатні бутадієнові каучуки є більш ефективними модифікаторами порівняно з полісульфідними, забезпечують більш високий комплекс властивостей. Показано, що зміна хімічної природи твердівного агента не має суттєвого впливу на властивості епоксидно-каучукових клеїв, що дозволяє регулювати важливі технологічні властивості, не боячись втратити міцність, та створювати клейові компаунди з підвищеними експлуатаційними властивостями.

Ключові слова: епоксидні смоли, полімери, тіокол, адгезійна міцність, деформація, композиційні матеріали.

Постановка проблеми та її зв'язок із важливими науковими та практичними завданнями. Модифікація епоксидних смол рідкими полісульфідними та карбоксилатними бутадієновими каучуками широко використовується для збільшення еластичності, ударо- й тріщиностійкості; статичної та динамічної адгезійної міцності [1-5].

Разом з тим сьогодні відсутні відомості про порівняльний вплив цих каучуків на властивості епоксидних полімерів (ЕП), а також дані про їхнє сумісне використання для модифікації епоксидів.

Мета статті. У зв'язку із викладеним нами зроблено спробу заповнити ці прогалини в нашій роботі.

Виклад основного матеріалу дослідження. Як епоксидний олігомер (ЕО) використовували промислову діанову смолу ЕД-20, а як полісульфідний каучук було обрано рідкий тіокол марки І (з в'язкістю при 25 °С 28 Па·с і вмістом сульфгідрильних груп 3,1 %). З бутадієнових карбоксилатних каучуків було взято рідкий полімер бутадієну СКД-КТРА (в'язкість за 25 °С становить 24,5 Па·с, ММ 2800, масова частка карбоксильних груп 2,9 %) та його співполімер з нітрилом акрилової кислоти СКН-30 КТРА (ММ 3200, вміст акрилонітрильних груп 27,3 %, карбоксильних груп 2,97 %). Поєднання тіоколу з ЕО проходило за температури 60 °С і старанному перемішуванні. Карбоксилатні каучуки з метою забезпечення максимального ефекту модифікації з'єднували з ЕО шляхом проведення попередньої реакції етерифікації (ПРЕ) між епоксидними та карбоксильними групами за 160 °С протягом 2 год [1; 6; 7], тобто здійснювали хімічний зв'язок епоксиду з каучуком.

Твердіння композицій проводили діетилентриаміном (ДЕТА) і поліоксипропілентриаміном марки Джеффамін Т-403 виробництва компанії Huntsman Chemicals (США – Англія) за режимами І (22 °С/240 г) та ІІ (22 °С/24 г + 120 °С/3 г). Вибір цих затвердників пояснюється такими міркуваннями ДЕТА – це один із найбільш відомих і широко використовуваних на практиці затвердників і достатньо добре вивчений у складі епоксидних композицій. Поліоксипропілентриамін Т-403, навпаки, з'явився на вітчизняному ринку тільки останнім часом і його властивості досліджені недостатньо. ДЕТА, як відомо, характеризується високою реакційною здатністю, малим стехіометричним коефіцієнтом (0,48) та в'язкістю ~ 0,2 Па·с. Джеффамін Т-403, навпаки характеризується малою реактивною здатністю і великою життєспроможністю (час життя за кімнатної тем-

ператури 330 хв. у наважці 200 г), великим стехіометричним коефіцієнтом ($\approx 0,2$) та малою в'язкістю ($\approx 0,08$ Па·с). Така суттєва різниця в розбавленій і реакційній здатності ДЕТА і Т-403 повинна призвести до формування різної фазової структури епоксидно-каучукових сумішей, а тому й до різних фізико-механічних та адгезійних властивостей.

Граничні механічні властивості під час одновісного розтягу (руйнівна напруга σ_p , МПа і деформація за розриву ε_p , %) вимірювали на динамометрі типу Полянці [8] зі швидкістю деформування $3,83 \cdot 10^{-5}$ м/с. Модуль пружності E розраховували за нахиленням початкової ділянки кривої розтягу σ - ε . Мірою роботи руйнування A_p служила площа під кривою розтягу. Температуру скловання T_c визначали на установці [9] за постійного розтягуючого навантаження 1 МПа.

Об'єкти дослідження являли собою плівки товщиною 100-150 мкм, отримані під час твердіння епоксидних композицій між двома полірованими поверхнями металевих плит, покритих тонким шаром антиадгезиву. У багатьох випадках паралельно випробовували блокові зразки стандартних розмірів за ГОСТ 11262-80 «Пластмассы. Методы испытания на растяжение» (тип 2) на випробувальній універсальній машині UTS-10 (ФРГ) за швидкістю розтягу $10^{MM/хв.}$ ($1,67 \cdot 10^{-4}$ м/с).

Адгезійну міцність клейових з'єднань зразків при зрушенні τ_e і рівномірному відриву $\sigma_{p.o.}$ визначали відповідно ГОСТів 14759-69 «Клеи. Метод определения прочности при сдвиге» і 14760-69 «Клеи. Метод определения прочности при отрыве» відповідно.

Межу міцності при стиску $\sigma_{сж}$ визначали згідно ГОСТу 14651-82 «Клеи. Метод определения прочности при сжатии», питому в'язкість виміряли за ГОСТом 4647-80 «Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарни».

На рисунку 1, зображено залежності міцності σ_p від кількості каучуку для плівкових зразків, що мають екстремальний характер. Виняток становить лише залежність σ_{p-c} для ЕП, модифікованих каучуком СКН-30 і затвердлених за допомогою Т-403.

Решта концентраційних залежностей для цього затвердника має розмитий максимум σ_p . Для термооброблених зразків останній практично не проявляється. Для зразків, затверднених ДЕТА, максимумами σ_p навпаки, чітко виражені і їх положення та величина залежить від типу використаного каучуку. Найменшою мірою ефект зміцнення проявляється для тіюкола (збільшення σ_p у точці максимуму становить 50% порівняно з вихідним зразком, що не містить модифікатора), найбільшою – для каучуку СКН-30 КТРА (зростання міцності більше, ніж у 2,5 разу). У результаті термообробки величина σ_p зростає (суттєво для тіюколу найменше для СКД-КТРА), а положення самого максимуму міцності деякою мірою зміщується в бік менших концентрацій каучуку.

Деформація під час розриву для плівкових зразків істотно залежить від типу каучуку і його вмісту (рисунк 2).

Якщо для тіюколу ε_p із зростанням концентрації змінюється незначно, то для бутадієнових каучуків спостерігається зростання деформаційної здатності зі збільшенням вмісту модифікатора. При цьому на характері залежності ε_p - C впливає також і хімічна природа затверджувача.

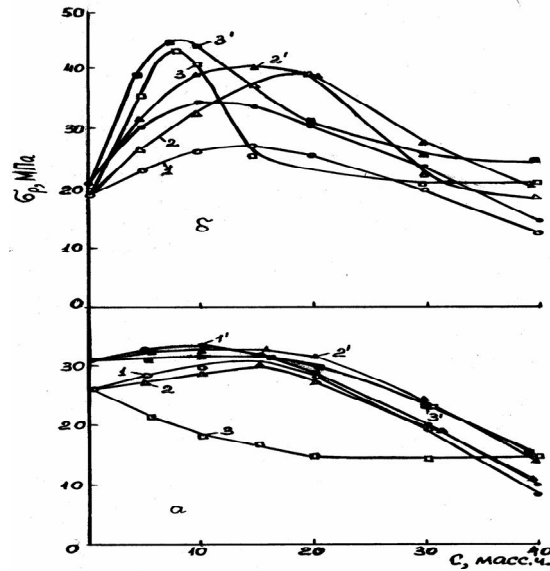


Рисунок 1 – Залежність міцності під час розтягу плівкових зразків від концентрації каучуків: тіоколу (1,1') СКД-КТРА (2,2') і СКН-30 КТРА (3,3'). Зразки затверднені поліоксипропілен-триаміном Т-403 (а) і діетилентріаміном ДЕТА (б) за режимами I (1-3) та II (1'-3')

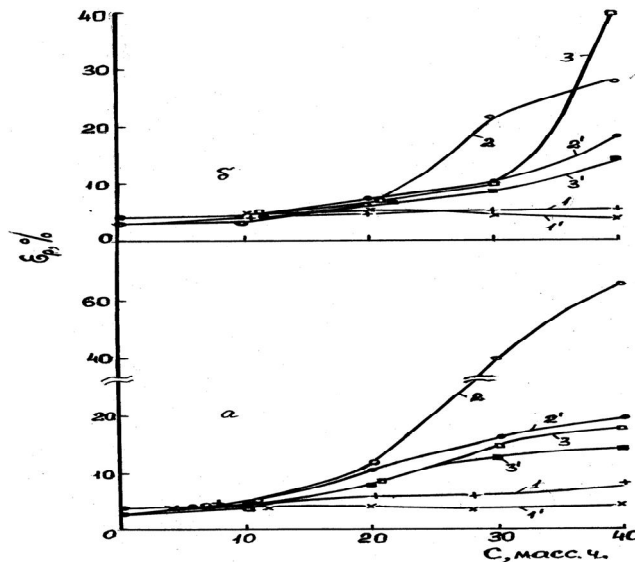


Рисунок 2 – Залежність деформації під час розривання плівкових зразків від концентрації тіоколу (1,1'), СКД (2,2') і СКН-30 (3,3') зразки затвердників Т-403 (а) і ДЕТА (б) за режимами I (1-3) і II (1'-3')

Для поліоксипропілен-триаміну у вивченому інтервалі концентрації каучуків максимальне збільшення деформативності спостерігається для олігобутадієну СКД, тоді як для зразків, затверднених ДЕТА, найбільшою величиною ϵ_p при максимально дослідженій кількості модифікатора (40 мас.г. на 60 мас.г. ЕО) характеризується ЕП, що містить сополімер СКН-30. Завдяки більшій деформаційній здатності зразки, модифіковані олігобутадієновими каучуками,

мають набагато більшу порівняно з тими, що містять тіокол, величину роботи руйнування (A_p , Дж/м²), що показано на рисунку 3.

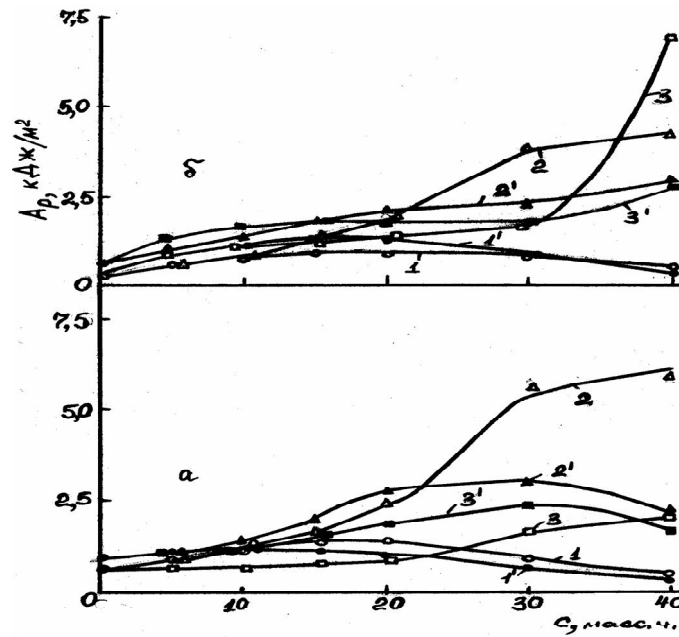


Рисунок 3 – Залежність роботи руйнування від концентрації тіоколу (1,1'), СКД (2,2') і СКН-30 (3,3') для плівкових зразків на основі ЕП затвердників Т-403 (а) і ДЕТА (б) за режимами І (1-3) і ІІ (1'-3')

Особливо чітка перевага цих каучуків над тіоколом проявляється за умови $C > 20$ мас.г. Причому за більших концентрацій для зразків з тіоколом A_p не тільки не зростає, а навпаки, навіть дещо зменшується.

Для блочних зразків (таблиця 1) характер змінювання деформаційно-міцнісних властивостей приблизно той же, що й для плівок, а саме, ε_p із зростанням кількості модифікатора істотно зростає для карбоксилатних каучуків на основі олігобутадієну, а для тіоколу спочатку (при $0 < C < 20$ мас.г.) трохи зростає, а потім зменшується (затвердник ДЕТА) або залишається практично незмінним до $C = 20$ мас.г., потім також зменшується (Джерфамін Т-403). Значення σ_p за більших концентрацій каучуку приблизно рівні для всіх модифікаторів і порівнювані із міцністю плівкових зразків. Разом з тим звертає на себе увагу істотна різниця у значеннях міцності блокових і плівкових зразків на основі немодифікованого ЕО. Вона не може бути, очевидно, пов'язана з масштабним фактором (тоді б й для модифікованих зразків спостерігалась подібна картина). Очевидно, в блоковому зразку під час його затвердіння в значно більшому обсязі формується більш однорідна однофазна структура, яка обумовлює більш високий рівень міцності. Для модифікованих же зразків властивості в основному визначаються формуванням двофазної структури за рахунок виділення частинок каучуку в окрему фазу [1; 10; 11].

Як видно з рисунка 4, змінювання адгезійної міцності модифікованих композицій також визначається як типом каучуку, так і хімічною природою затвердника.

Таблиця 1 – Властивості блочних зразків епоксидних полімерів, модифікованих каучуками

Найменування показників	Затверджувач	Тип модифікатора та його вміст						
		0	СКН-30		СКД		тіокол	
			20	40	20	40	20	40
Адгезійна міцність, МПа	Т-403	58,2/60,7 ¹	27,1/45,3	12,9/16,9	23,6/28,2	13,9/11,5	41,0/52,9	14,2/14,6
	ДЕТА	26,0/41,7	—	—	—	12,1/8,0	40,96/56,4	10,7/17,9
Деформація при розриві, %	Т-403	7,9/11,6	8,9/11,9	68,9/32,7	14,9/10,7	62,5/32,5	7,1/11,7	4,2/5,5
	ДЕТА	1,7(3,9)/5,8	—	—	—	33,8/29,5	7,8/9,6	2,1/5,7
Модуль пружності, МПа	Т-403	1159/1005	521/750	239/305	499/514	90/82	781/732	490/380
	ДЕТА	1499/875	—	—	—	64/47	585/738	530/399
Робота руйнування, КДж/м ²	Т-403	2,9/4,5	1,5/3,6	7,3/3,5	2,7/1,9	6,0/2,1	1,5/4,0	0,4/0,6
	ДЕТА	0,5/1,2	—	—	—	1,9/1,4	1,5/2,3	0,12/0,67
Міцність при стиску, МПа	Т-403	90/71	60/66	25/34,5	36/41	17,9/25,7	72,5/74,4	24/25,5
	ДЕТА	131/133	—	—	—	41/59	89/92	42/61

Примітка. У чисельнику умовних дробів – твердіння за режимом I, у знаменнику – за режимом II

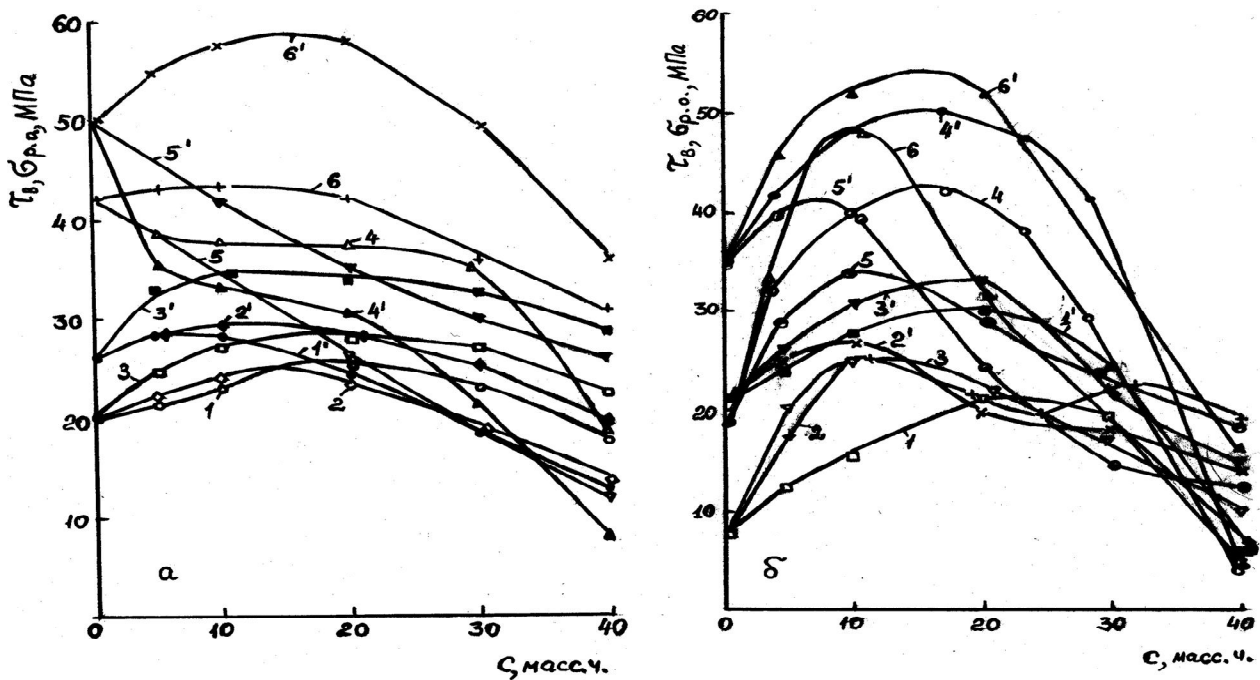


Рисунок 4 – Залежність $\tau_{в}$ (1,1'-3,3') і $\sigma_{р.о.}$ (4,4'-6,6') від концентрації каучуків: тіокола (1,1',4,4'), СКД (2,2',5,5') і СКН-30 (3,3',6,6') для ЕП, затвердників Т-403 (а) і ДЕТА (б) за режимами I (1-6) і II (1'-6')

За використання ДЕТА для всіх типів каучуку спостерігається значне зростання параметрів $\tau_{в}$ і $\sigma_{р.о.}$ (майже у 2,5 разу для зразків, затверднених за режимом I і в 1,5 разу для термооброблених зразків).

За абсолютним значенням найбільші величини адгезійної міцності спостерігаються за умови введення каучуку СКН-30, найменші – для СКД (у випадку параметра $\sigma_{p.o}$) і тіоколу (показник міцності τ_6).

Діапазон концентрацій, де міцнісні характеристики модифікованих зразків перебільшують значення вихідних полімерів, також залежить від типу каучуку. Він ширший для тіоколу і СКН-30 та вузьчий для СКД, особливо за величиною параметра $\sigma_{p.o}$.

У випадку зі зразками, затвердненими за допомогою поліоксипропілентриаміну Т-403 модифікуючий ефект виражений значно слабше. Обумовлено це, в першу чергу, істотно великими значеннями адгезійної міцності для вихідних (немодифікованих) ЕП порівняно з такими для ЕО, затверднених ДЕТА. Тому, хоч за модифікації композицій, затверднених Т-403, досягаються максимальні значення параметрів $\sigma_{p.o}$ і τ_6 навіть дещо більші, ніж за використання ДЕТА (особливо явно це виражено для каучуку СКН-30), і все-таки відносна величина ефекту для перших значно менша (1,2-1,4 разу). При цьому для параметра $\sigma_{p.o}$ під час введення каучуку СКД і тіоколу відразу спостерігається значне зменшення адгезійної міцності. Враховуючи також той факт, що теплостійкість зразків, які затверділи за допомогою Т-403, істотно нижча, ніж із затвердником ДЕТА (рисунок 5), можна зробити висновок, що модифікація ЕП, яка містить затверджувач із гнучкими ланцюгами (поліоксипропілентриамін), не достатньо ефективна.

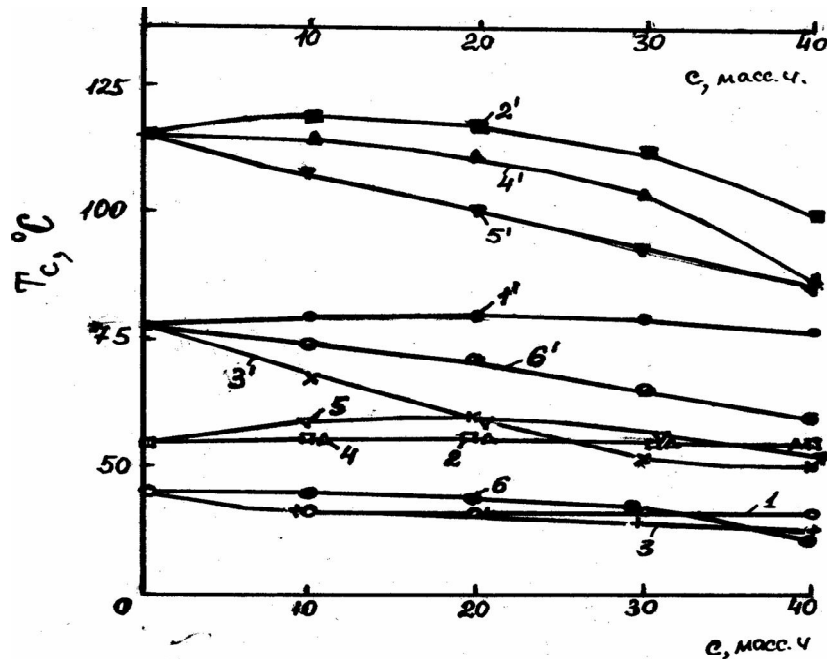


Рисунок 5 – Залежність T_c від концентрації каучуків СКД (1,1'-2,2'), СКН (3,3',4,4') і тіоколу (5,5',6,6') для ЕП, затвердники Т-403 (1,1',3,3',6,6') і ДЕТА (2,2',4,4',5,5') за режимами I (1-6) і II (1'-6')

Найбільш доцільна модифікація каучуками жорстких та крихких епоксидних полімерів.

Також відзначимо, що залежність адгезійних властивостей від кількості каучуку добре корелює з концентраційними залежностями когезійної міцності σ_p плівкових, а не блокових зразків, що, очевидно, можна пояснити подібними умовами їхнього формування в тонкій плівці під тиском і на межі з твердою поверхнею.

Таким чином, для прогнозування поведінки клейових композиційних матеріалів в адгезійному з'єднанні більш важливим є вивчення деформаційно-міцнісних властивостей тонких плівок, які можна порівнювати по товщині із товщиною клейового шару в адгезійному з'єднанні.

Слід також зазначити, що оскільки робота руйнування плівкових зразків, як було встановлено раніше [12], добре корелюється з динамічною міцністю клейових з'єднань, то можна зробити висновок, що найбільшу ударостійкість адгезійних з'єднань будуть забезпечувати композиції, які містять олігобутадієновий каучук СКД-КТРА (рисунок 3).

Спільне використання в рецептурі епоксидних полімерів тіоколу та бутадієнового каучуку, як видно з рисунків 6 і 7, призводять до дуже незначного збільшення деформаційної здатності та адгезійної міцності за рівномірного відриву від зразків, затверднених ДЕТА за режимом I, за одночасного зниження когезійної міцності та практично незмінюваної роботи руйнування.

Після термообробки, навпаки, спостерігається збільшення σ_p і A_p за малих домішок тіоколу, а $\sigma_{p.o.}$ монотонно зменшується.

Щодо хімічної стійкості досліджуваних композицій, то за даними таблиці 2, вона залежить від типу каучуку і його вмісту, а також хімічної природи затвердника агента.

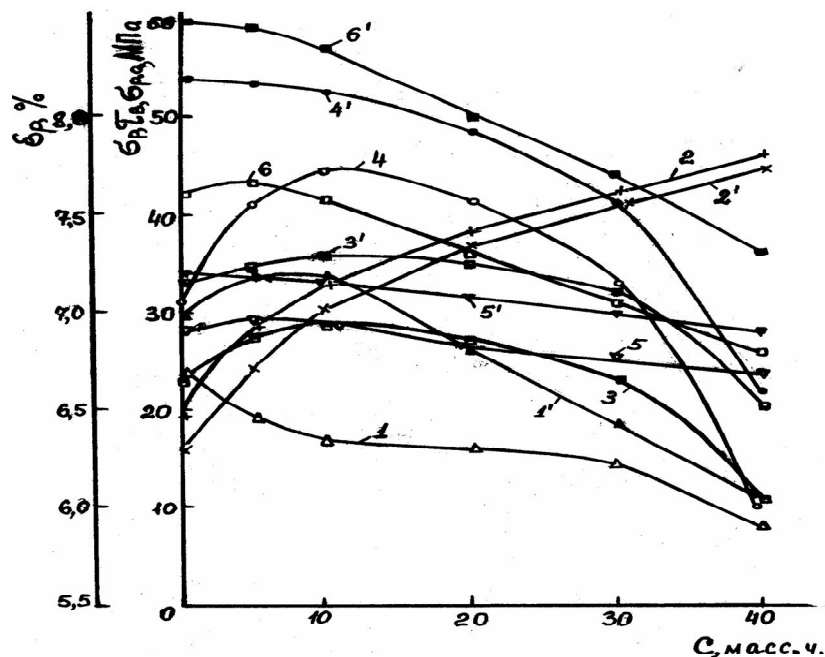


Рисунок 6 – Залежність σ_p (1,1'), ε_p (2,2'), τ_b (3,3',5,5') і $\sigma_{p.o.}$ (4,4',6,6') від кількості тіоколу для продукту реакції етерифікації 80 мас.ч. ЕД-20 і 20 мас.ч. СКН-30, затверднені ДЕТА (1,1'-4,4') і Т-403 (5,5', 6,6') за режимом I (1-6) і II (1'-6')

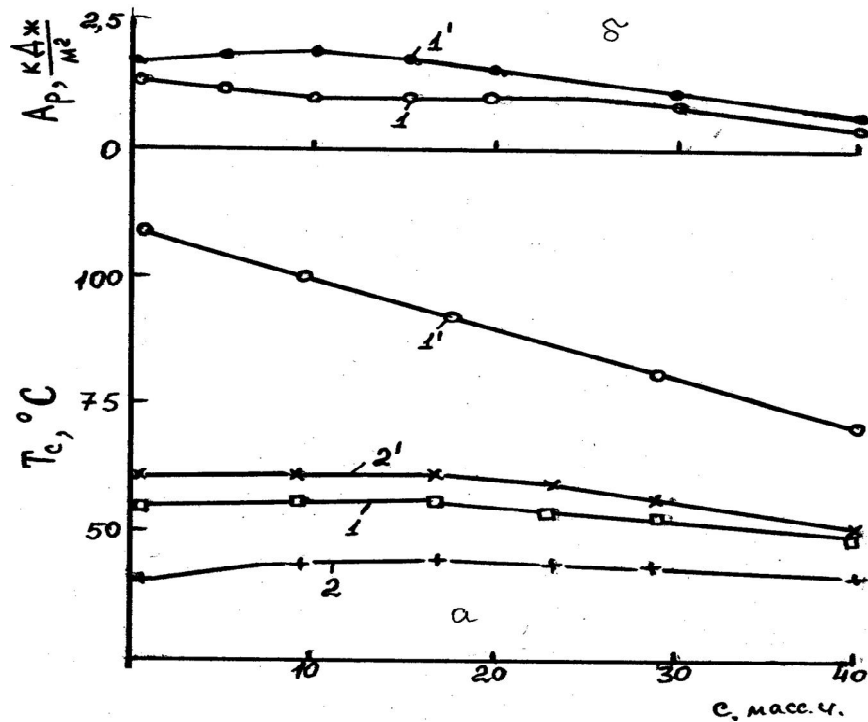


Рисунок 7 – Залежність T_c (а) і A_p (б) від концентрації тіоколу для продукту ПРЕ 80 мас. ч. ЕД-20 і 20 мас. ч. СКН-30, затвердників ДЕТА (1,1') і Т-403 (2,2') за режимом I (1,2) і II (1',2')

Таблиця 2 – Вплив каучуків на хімічну стійкість епоксидних полімерів

Каучук		Затвердник	Прирощення маси після витримки в середовищі, %		
Тип	Вміст мас.г. на 100 мас. епоксидної смоли		вода	електроліт	паливне мастило
Тіокол	0	Т-403	0,17/0,91 ¹	0,18/0,85	0,17/0,68
	20	Т-403	0,18/0,71	0,31/0,62	0,21/0,68
	20	ДЕТА	0,18/0,70	0,25/0,63	0,20/0,63
	40	ДЕТА	0,21/0,72	0,25/0,68	0,19/0,71
СКД	20	Т-403	0,20/0,65	0,17/0,60	0,18/0,58
		ДЕТА	0,31/1,06	0,59/1,15	0,21/1,05
СКН-30	20	Т-403	0,40/1,50	0,33/1,21	0,31/1,10
		ДЕТА	0,27/1,28	0,22/0,97	0,22/0,87
СКН-30 тіокол	20	Т-403	0,26/0,80	0,28/0,81	0,26/0,78
	20				

Примітка. У чисельнику умовних дробів – експозиція 24 г, у знаменнику – 240 г.

Висновки

Результати проведеного дослідження показують, що рідкі карбоксилатні бутадієнові каучуки є більш ефективними модифікаторами ЕП порівняно з по-

лісульфідними каучуками (тіоколами). Вони забезпечують більш високий рівень деформаційних властивостей, роботи руйнування, статистичної та динамічної адгезійної міцності.

Встановлено, що змінювання хімічної природи затвердника, яке дозволяє в широких межах регулювати важливі технологічні характеристики (в'язкість, життєздатність, швидкість, твердіння), істотно впливає на абсолютні значення максимальних параметрів властивостей епоксидно-каучукових клейових композицій. Це відкриває перспективи регулювання технологічних властивостей композиції без побоювання зниження когезійної та адгезійної міцності.

Список літератури

1. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции: монография / Ю.С. Зайцев, Ю.С. Кочергин, Н.К. Пактер, Р.В. Кучер. – К.: Наук. думка, 1990. – 200 с.
2. Белов Б.И. Жидкие каучуки / Б.И. Белов // Энциклопедия полимеров. – 1972. – Т. 1. – С. 778-789.
3. Ли Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам / Х. Ли, К. Невилл: пер. с англ. – М.: Энергия, 1973. – 416 с.
4. Шилдз Дж. Клеящие материалы: справочник / Дж. Шилдз; пер. с англ. под ред. В.П. Батизата. – М.: Машиностроение, 1980. – 368 с.
5. Гольдберг М.М. Материалы для лакокрасочных покрытий / М.М. Гольдберг. – М.: Химия, 1972. – 344 с.
6. Кулик Т.А. Влияние жидких каучуков на физико-механические свойства эпоксидных полимеров / Т.А. Кулик [и др.] // Пластмассы. – 1985. – № 4. – С. 25-27.
7. Кочергин Ю.С. Исследование эпоксидных полимеров на основе диглицидилового эфира резорцина, модифицированного низкомолекулярным каучуком / Ю.С. Кочергин [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1983. – Т. 25, № 12. – С. 2536-2540.
8. Малкин А.В. Методы измерения механических свойств полимеров: монография / А.Я. Малкин, А.А. Аскадский, В.В. Коврига. – М.: Химия. – 1978. – 336 с.
9. Кочергин Ю.С. Исследование ползучести линейных и сетчатых полимеров на основе поликрилатов и эпоксидных полимеров / Ю.С. Кочергин, А.А. Аскадский, С.Н. Салазкин // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1978. – Т. 20, № 4. – С. 880-887.
10. Бакнэлл К. Разрушение смесей полимеров. Полимерные смеси / К. Бакнэлл; под ред. Д. Пола и С. Ньюмена; пер. с англ. Ю.К. Годовского. – М.: Мир, 1981. – Т. 2. – С. 99-139.
11. Бакнэлл К.Б. Ударопрочные пластики / К.Б. Бакнэлл; пер. с англ. под ред. И.С. Лишанского. – Л.: Химия, 1981. – 327 с.
12. Динамическая прочность эпоксиднокаучуковых композиций в адгезионном соединении / Ю.С. Кочергин, Т.А. Кулик, В.Н. Ривкинд, Ю.С. Зайцев // Пластмассы. – 1984. – № 11. – С. 22-23.