

М.О. Григоренко,
Д.П. Лойко, канд. техн. наук, проф.

Донецький національний університет економіки
і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського,
м. Донецьк, Україна,
e-mail: tovnep@kaf.donduet.edu.ua

ВПЛИВ АКТИВНИХ РОЗРІДЖУВАЧІВ НА СПОЖИВНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНО-ТІОКОЛОВОЇ КЛЕЙОВОЇ КОМПОЗИЦІЇ ДЛЯ РЕМОНТУ БУДІВЕЛЬНИХ КОНСТРУКЦІЙ

М.А. Grigorenko,
D.P. Loiko, Cand. Sc. (Tech.), Prof.

Donetsk National University of Economics and
Trade after Mikhayilo Tugan-Baranovsky, Donetsk,
Ukraine, e-mail: tovnep@kaf.donduet.edu.ua

INFLUENCE OF ACTIVE DILUENTS ON THE CONSUMER PROPERTIES OF EPOXY-THIOKOL ADHESIVE COMPOSITIONS FOR REPAIR OF BUILDING STRUCTURES

Мета. Дослідження впливу моно- і диізоцианатних розріджувачів на адгезійні та динамічні механічні властивості клейової композиції на основі продукту попередньої реакції тіоетерифікації епоксидної смоли з рідким тіоколом.

Методи. Динамічні механічні характеристики вимірювали на установці ДМА 983 термоаналітичного комплексу DuPont 9900. Адгезійну міцність під час зсуву визначали за ГОСТ 14759-69. Деформаційно-міцнісні властивості визначали на блокових зразках стандартних розмірів за ГОСТ 11262-80 (тип 2) на універсальній випробувальній машині VTS-10 (ФРН) за швидкості розтягування 10 мм/хв.

Результати. Показано, що введення розріджувачів приводить до збільшення міцності під час розтягування, деформації під час розриву і роботи руйнування матеріалу за відносно невеликої зміни адгезійної міцності.

Наукова новизна. Визначено способи регулювання адгезійних, деформаційно-міцнісних і релаксаційних властивостей композицій на основі продуктів реакції тіоетерифікації шляхом зміни хімічної природи активних розчинників.

Практична значимість. На підставі проведених досліджень розроблено високоміцний ударостійкий клей марки K-153AM, впровадження якого для пристрою монолітних наливних підлог цеху виробництва жорсткоформованих теплоізоляційних матеріалів на підприємстві ТОВ «Торговий дім «Поліспаст» дозволило істотно поліпшити санітарно-гігієнічні (за рахунок придушення пиловиділення) й експлуатаційні характеристики. Покриття має високу стійкість до дії ударних навантажень, агресивних миючих засобів, витримує значні температурні перепади без розтріскування і порушення його цілісності.

Ключові слова: епоксидна смола, тіокол, попередня реакція тіоетерифікації, активні розріджувачі, адгезійні властивості, деформаційно-міцнісні властивості, динамічний механічний аналіз.

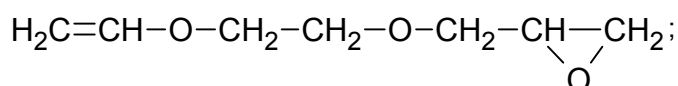
Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями. Рідкі полісульфідні каучуки – тіоколи – широко використовуються для модифікації епоксидних клеїв, тому що дозволяють підвищити адгезійну міцність і еластичність, особливо за зниже-

них (до $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$) температур. Недоліком епоксидно-тіолових композицій є те, що для реалізації ефекту модифікації вони вимагають підвищених (до $120\text{ }^{\circ}\text{C}$) температур затвердіння. В іншому випадку – затвердінні без підведення тепла ззовні (тобто «на холоді») – позитивна дія тіололу проявляється значно меншою мірою. Разом з тим, на практиці застосування підвищених температур затвердіння часто є небажаним, оскільки пов'язане з додатковою витратою енергії, або неможливим, якщо склеюються великогабаритні вироби зі складною конфігурацією, а також матеріали з невисокою теплостійкістю.

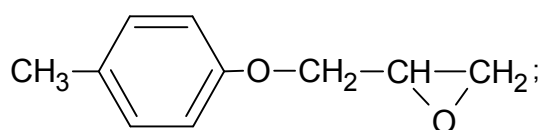
У зв'язку з цим досить актуальним є завдання пошуку шляхів покращення адгезійних та інших споживчих властивостей епоксидно-тіолових композицій під час їхнього затвердіння без теплової обробки. За аналогією з рідкими карбоксилатними каучуками на основі олігобутадиєну зроблено припущення, що істотно поліпшити комплекс властивостей можна, якщо заздалегідь (до введення агента затвердіння) провести реакцію взаємодії меркаптанових груп і оксиранових циклів за підвищеної температури, а потім використовувати продукт цієї реакції тіоетерифікації як смоляну частину для затвердіння за кімнатної температури.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Раніше [1; 2] було показано, що істотно поліпшити комплекс адгезійних і когезійних властивостей епоксидно-тіолових сумішей можна, якщо заздалегідь (до введення агента затвердіння) провести реакцію взаємодії меркаптанових груп тіололу і оксиранових циклів епоксидної смоли за підвищеної температури, а потім використовувати продукт цієї реакції тіоетерифікації (ПРТЕ) як смоляну частину для затвердіння за кімнатної температури. Також було встановлено [3], що досить ефективно властивості ПРТЕ можна регулювати зміною молекулярної маси епоксидної смоли, кількістю введенного затверджувача, а також збільшенням вмісту тіололу в ПРТЕ.

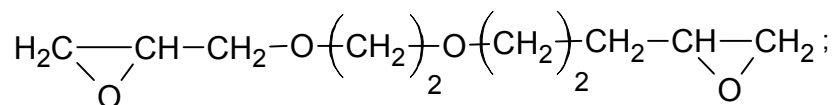
Об'єктами дослідження були промислова епоксидно-діанова смола марки Epikote-828 (з масовою часткою епоксидних груп (ЕГ) 22,6 %, в'язкістю за $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 12 Па·с), полісульфідний каучук (рідкий тіолол марки І з в'язкістю 28 Па·с за $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, вмістом сульфгідрильних груп 3,1 %). Епоксидну смолу і тіолол поєднували у співвідношенні 100:20 мас. ч., ретельно перемішуючи ці компоненти за $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 2 год. Як активні розріджувачі використовували моногліцидилові смоли: 2-етоксиметилоксиран (вінілокс з масовою часткою ЕГ 29,8 % і динамічною в'язкістю за $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 5,5 мПа·с)



крезилгліцидиловий ефір марки УП-616



(з масовою часткою ЕГ 23,0 %, динамічною в'язкістю за 25 °С 6,0 мПа·с), а також дигліцидиловий ефір діетиленгліколю (смола ДЕГ-1 з масовою часткою ЕГ 25,3 % і динамічною в'язкістю за 25 °С 70 мПа·с)



вміст розріджувачів становив 10 мас. ч. на 100 мас. ч. ПРТЕ. Затвердіння композиції досягали шляхом додавання стехіометричної кількості діетилентриаміну ДЕТА без підведення тепла ззовні (холодне затвердіння) за (20 ± 2) °С протягом 240 год (режим І) і з термообробкою (20 ± 2) °С / 24 год + 120 °С / 3 год (режим ІІ).

Міцність під час розтягування σ_p і деформацію під час розриву ε_p визначали на стандартних зразках за ГОСТ 11262-80 (тип 2) на універсальній випробувальній машині VTS-10 (ФРН) за швидкості розтягування 10 мм/хв. Мірою роботи руйнування A_p служила площа під кривою розтягування. Модуль пружності (E) розраховували за нахилом початкової ділянки кривої $\sigma - \varepsilon$.

Адгезійну міцність під час зсуву (τ_s) визначали за ГОСТ 14759-69. Динамічні механічні характеристики (динамічний модуль пружності E' , модуль втрат E'' і тангенс кута механічних втрат $\tan \delta$) вимірювали на установці ДМА 983 термоаналітичного комплексу DuPont 9900.

Молекулярну масу ділянки ланцюга між вузлами хімічної сітки (M_c) визначали за величиною рівноважного динамічного модуля пружності E' , виміряного за температури $T = T_c + 50$ °С, за формулою [4]:

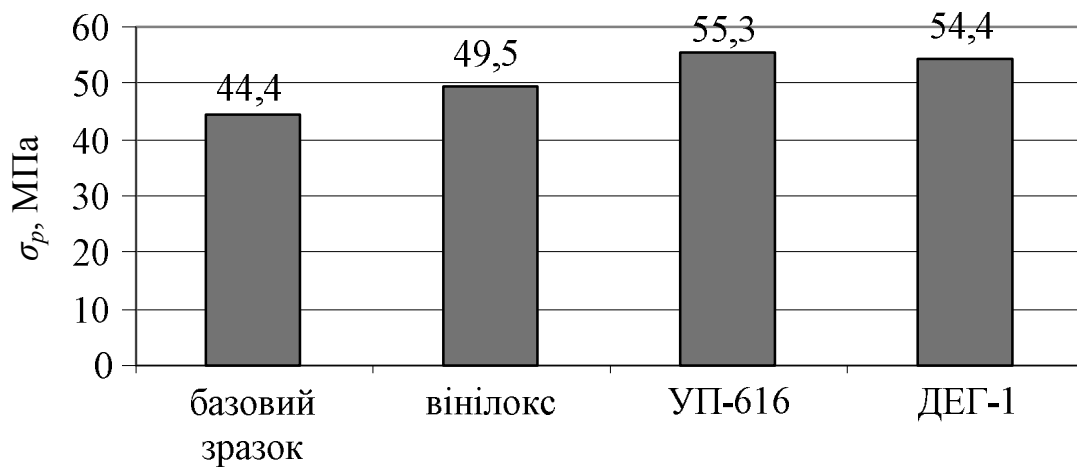
$$M_c = 3\rho RT / E_{e.e.}, \quad (1)$$

де R – універсальна газова стала,
 T – абсолютна температура,
 ρ – щільність полімеру.

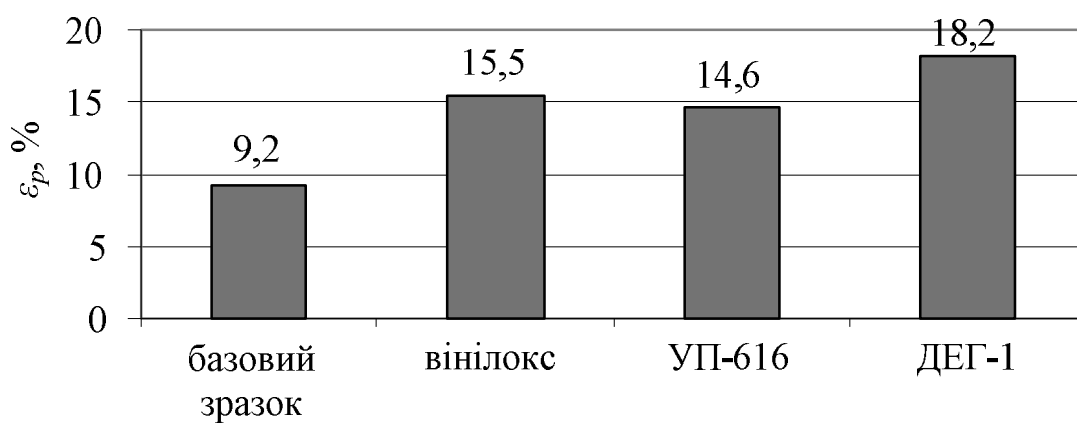
Щільність вузлів хімічної сітки n_c розраховували за формулою:

$$n_c = \rho / M_c. \quad (2)$$

Виклад основного матеріалу дослідження. Як впливає з рисунка 1, введення розріджувачів приводить до збільшення параметрів σ_p і ε_p .



а)



б)

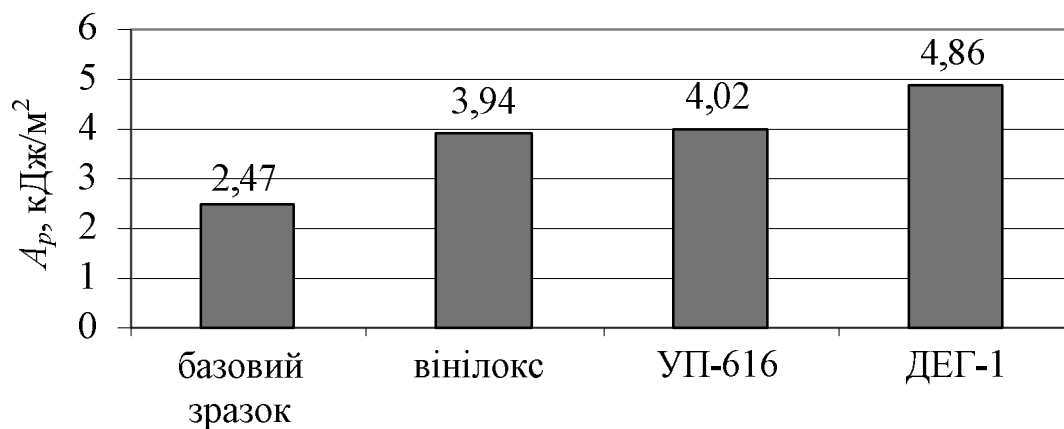
Рисунок 1 – Залежність міцності під час розтягування σ_p (а) і деформації під час розриву ε_p (б) від типу розріджувача

Найбільший ефект зміцнення досягається за використання як розріджувачів смол УП-616 і ДЕГ-1 (збільшення σ_p порівняно з базовим зразком становить 24 і 22 % відповідно), найменший – вінілоксу (збільшення становить 11 %).

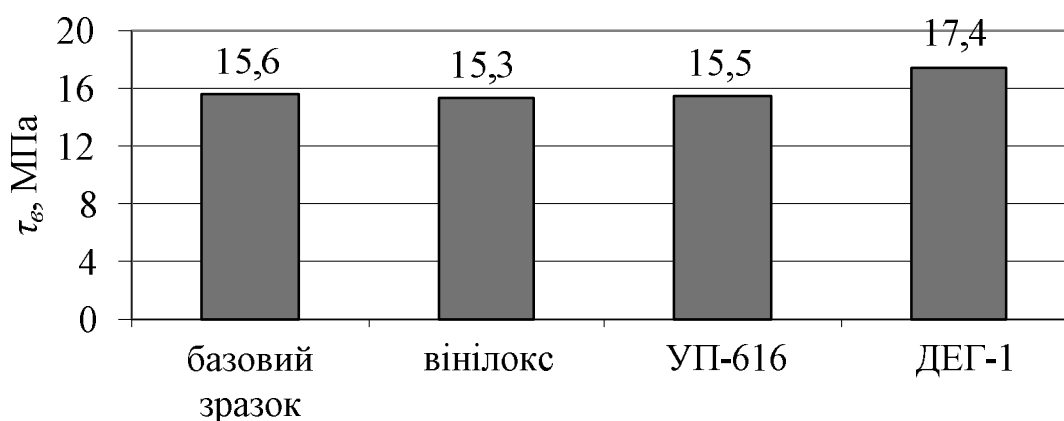
У разі деформації під час розриву найбільше зростання параметра ε_p спостерігається за використання як розріджувачів смол ДЕГ-1 і вінілоксу (збільшення ε_p на 98 і 68 % відповідно). Завдяки одночасному зростанню σ_p і ε_p суттєво зростає робота руйнування композиційних матеріалів на основі продуктів ПРТЕ, що містять розчинники.

Залежність роботи руйнування від типу розріджувача подано у графічному вигляді на рисунку 2а.

З урахуванням виявленої раніше доброї кореляції між величинами A_p і питомої ударної в'язкості [5], а також між A_p і показником ударного зсуву [6-8], який характеризує працездатність композиції безпосередньо у клейовому з'єднанні під час дії динамічних навантажень, можна припустити, що добавка активних розріджувачів в епоксидно-тіололові суміші на основі ПРТЕ сприятиме збільшенню їхньої ударостійкості як в блокових зразках, так і в адгезійному з'єднанні.



а)



б)

Рисунок 2 – Залежність роботи руйнування A_p (а) і адгезійної міцності під час зсуву τ_s (б) від типу розріджувача

Як видно з рисунка 2б, зміна адгезійної міцності під час розріджування ПРТЕ є набагато меншою порівняно з когезійними характеристиками. При цьому у разі використання вінілоксу і крезилгліцидного ефіру величина τ_s практично не змінюється або навіть дещо знижується, а для смоли ДЕГ-1 спостерігається невелике зростання (на $\sim 11\%$) адгезійної міцності.

Такий характер впливу розчинників на когезійні і адгезійні властивості можна, на наш погляд, пояснити наступним чином. Можливо, моногліцидилові розріджувачі в силу їхньої малої в'язкості частково виходять на поверхню епоксидно-тіоколового полімеру, і це не позначається негативно на властивостях матеріалу в його обсязі, тобто на його когезійних властивостях. У той же час для адгезійної міцності цей вплив може бути досить істотним. Імовірна присутність на межі поділу субстрату та полімеру надлишку моноепоксидів приводить до зменшення τ_s порівняно з базовим зразком. Для діепоксидної смоли ДЕГ-1 подібна міграція молекул практично виключена внаслідок її набагато меншої розбавляючої здатності. Молекули ДЕГ-1, що залишаються в композиції, додатково (поряд з тіоколом) пластифікують її, що сприяє підвищенню величини τ_s .

Наявність у епоксидно-тіоколовій композиції розріджувачів відчутно впливає на її характеристики, визначені методом динамічної механічної спектроскопії, що відображено у таблиці 1.

Таблиця 1 – Вплив хімічної природи розріджувача на динамічні механічні властивості епоксидно-тіолової композиції

Параметри	Базовий зразок	Марка розріджувача		
		Вінілокс	УП-616	ДЕГ-1
Динамічний модуль пружності E' за 25 °С, ГПа	1,58 1,43	1,68 1,65 ¹	1,63 1,49	1,53 1,42
Модуль вискоеластичності $E_{v.e.}$ за $T = T_c + 50$ °С, МПа	18,6 28,5	12,9 28,7	13,6 24,8	14,6 22,0
Молекулярна маса ділянки ланцюга між вузлами зшивки M_c , кг/кмоль	621,9 396,0	832,7 394,8	796,9 468,1	748,9 529,5
Щільність вузлів хімічної сітки n_c , кмоль/м ³	1,77 2,78	1,32 2,79	1,38 2,35	1,47 2,08
Температура початкової ділянки переходу із склоподібного стану у вискоеластичний T_c^H , °С	71,1 92,8	64,3 86,2	64,9 87,1	66,7 88,5
Температура кінцевої ділянки переходу із склоподібного стану у вискоеластичний T_c^K , °С	89,2 129,8	85,7 119,8	86,1 122,3	87,3 122,6
Максимальне значення тангенса кута механічних втрат $\text{tg}\delta_m$	0,9809 0,3614	0,9147 0,5051	0,8972 0,5463	0,848 0,5179
Температура $\text{tg}\delta_m$, °С	88,3 128,3	83,2 117,1	86,0 118,1	86,7 120,3
Максимальне значення модуля втрат E''_m , МПа	177,4 96,2	229,8 150,2	231,2 151,5	123,3 151,3
Температура $T_{E''_m}$, °С	82,8 115,0	75,9 107,8	79,2 110,5	81,3 112,8

Примітка. У чисельнику – зразки, що затверділи за режимом І, знаменнику – за режимом ІІ.

Так, динамічний модуль пружності E' , виміряний за 25 °С (тобто у склоподібному стані композиції), зростає після введення вінілоксу і УП-616, як для зразків, що затверділи на холоді (режим І), так і для тих, що були піддані термообробці (режим ІІ).

У той же час, протягом розрідження композиції ДЕГ-1 величина E' зменшується порівняно з базовим зразком.

Модуль пружності, виміряний у вискоеластичному стані $E_{v.e.}$ для зразків з розріджувачами нижчий, ніж у базового зразка для обох режимів затвердіння.

Параметр n_c під час введення розріджувачів знижується, а M_c , навпаки, зростає.

Максимальне значення тангенса кута механічних втрат $\text{tg}\delta$ після розведення композицій знижується для зразків, що затверділи за режимом І, і зростає для зразків, що затверділи за режимом ІІ.

Максимальне значення модуля втрат $E''t$ під час введення розріджувачів збільшується для обох режимів затвердіння. Виняток становить затверділий за режимом І зразок, що містить ДЕГ-1.

Температури, що характеризують перехід полімерів із склоподібного стану у вискоеластичний, а також температури максимуму тангенса кута механічних втрат і максимуму модуля втрат зменшуються під час розрідження композицій.

Висновки

Таким чином, результати проведеного дослідження свідчать про можливість ефективного регулювання комплексу когезійних і адгезійних властивостей епоксидно-тіоколових композицій на основі продуктів попередньої реакції тіоетерифікації з допомогою активних розріджувачів.

На підставі проведених досліджень розроблено високоміцний ударостійкий клей марки К-153АМ, який істотно перевершує аналог за величиною адгезійної міцності під час затвердіння як «на холоді», так і за стандартним ступінчастим режимом з підігрівом до 100 °С, питомої ударної в'язкості, деформаційної здатності, а також показника ударного зсуву, що характеризує роботу матеріалу у клейовому з'єднанні під час дії динамічних навантажень.

Впровадження клею К-153АМ для пристрою монолітних наливних підлог цеху виробництва жорсткоформованих теплоізоляційних матеріалів на підприємстві ТОВ «Торговий дім «Поліспаст» дозволило істотно поліпшити санітарно-гігієнічні (за рахунок придушення пиловиділення) й експлуатаційні характеристики.

Покриття має високу стійкість до дії ударних навантажень, агресивних миючих засобів, витримує значні температурні перепади без розтріскування і порушення його цілісності.

Клей запроваджено також на підприємствах вугільної промисловості для ремонту гірничошахтного обладнання. Його застосування забезпечило поліпшення діелектричних характеристик і збільшення терміну служби обладнання за рахунок підвищення стійкості до дії агресивних середовищ і температурних перепадів.

Отриманий від впровадження клею економічний ефект перевищує 47 тис. грн на 1 тону матеріалу. Випуск клею марки К-153АМ освоєний дослідним заводом ДП «УкрдержНДІпластмас», на нього розроблена нормативна документація (ТУ У 24.6-00209355.038:2011).

Перспективами подальших досліджень у даному напрямі є вивчення впливу мінеральних дисперсних наповнювачів на основні споживні властивості епоксидно-тіоколових сумішей, що дозволить знизити їхню вартість та розширити сфери їхнього застосування.

Список літератури / References:

1. Регулирование свойств эпоксидных композиций с помощью тиоколов / Т.И. Григоренко, Ю.С. Кочергин, М.А. Григоренко, Е.Э. Самойлова // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2010. – Вып. 5. – С. 50-56.

- Grigorenko, T.I., Kochergin, Yu.S., Grigorenko, M.A. and Samoylova, Ye.E., (2010), "Regulation of properties of epoxy composites using thiokols", *Vestnik Donbasskoy natsionalnoy akademii stroitelstva i arkhitektury*, Issue 5, pp. 50-56.
2. Влияние предварительной реакции тиоэтерификации на свойства эпоксидных клеев, модифицированных жидким тиоколом / Ю.С. Кочергин, М.А. Григоренко, Т.И. Григоренко, Д.П. Лойко // Клеи. Герметики. Технологии. – 2011. – № 11. – С. 5-11.
Kochergin, Yu.S., Grigorenko, M.A., Grigorenko, T.I. and Loyko, D.P. (2011), "Effect of pre-reacted thioetherification on the properties of epoxy adhesives modified with liquid Thiokol", *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, no. 11, pp. 5-11.
3. Кочергин Ю.С. Регулирование свойств эпоксидно-тиоколовых клеевых материалов / Ю.С. Кочергин, М.А. Григоренко, Т.И. Григоренко, Д.П. Лойко // Клеи. Герметики. Технологии. – 2012. – № 7. – С. 8-13.
Kochergin, Yu.S., Grigorenko, M.A., Grigorenko, T.I. and Loyko, D.P. (2012), "Regulation of properties of epoxy-tiokol adhesive materials", *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, no. 7, pp. 8-13.
4. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров / И.И. Перепечко. – М.: Химия, 1973. – 296 с.
Perepetchko, I.I. (1973), *Akusticheskiye metody issledovaniya polimerov* [Acoustic methods of investigating polymers], Khimiya, Moscow, Russia, 296 p.
5. Бакнелл К.Б. Ударопрочные пластики / К.Б. Бакнелл; под ред. И.С. Лишанского; пер. с англ. – Л.: Химия, 1981. – 327 с.
Baknell, K.B. (1981), *Udaroprochnyye plastiki* [Impact-resistant plastics], Ed. by Lishanskiy, I.S., Translated from engl., Khimiya, Leningrad, Russia, 327 p.
6. Испытания клеевых соединений на ударный сдвиг / В.Н. Ривкинд, Ю.С. Кочергин, Т.Л. Маковецкая [и др.] // Пластические массы. – 1984. – № 5. – С. 78-80.
Rivkind, V.N., Kochergin, Yu.S. and Makovetskaya, T.L. (1984), "Tests of adhesive joints for impact shear", *Plasticheskiye massy*, no. 5, pp. 78-80.
7. Динамическая прочность эпоксикаучуковых клеевых композиций в адгезионном соединении / Ю.С. Кочергин, Т.А. Кулик, В.Н. Ривкинд [и др.] // Пластические массы. – 1984. – № 11. – С. 22-23.
Kochergin, Yu.S., Kulik, T.A. and Rivkind, V.N. (1984), "Dynamic strength of adhesive epoxy-rubber compositions in adhesive joint", *Plasticheskiye massy*, no. 11, pp. 22-23.
8. Кочергин Ю.С. Клеи на основе модифицированных каучуками эпоксидных смол / Ю.С. Кочергин, Т.А. Кулик, Т.И. Григоренко // Пластические массы. – 2005. – № 12. – С. 5-9.
Kochergin, Yu.S., Kulik, T.A. and Grigorenko, T.I. (2005), "Adhesives based on rubbers modified with epoxy resins", *Plasticheskiye massy*, no. 12, pp. 5-9.

Цель. Исследование влияния моно- и диглицидиловых разбавителей на адгезионные и динамические механические свойства клеевой композиции на основе продукта предыдущей реакции тиоэтерификации эпоксидной смолы с жидким тиоколом.

Методы. Динамические механические характеристики измеряли на установке ДМА 983 термоаналитического комплекса Dupont 9900. Адгезионную прочность при сдвиге определяли по ГОСТ 14759-69.

Деформационно-прочностные свойства определяли на блочных образцах стандартных размеров по ГОСТ 11262-80 (тип 2) на универсальной испытательной машине Vts-10 (ФРГ) при скорости растягивания 10 мм/мин.

Результаты. Показано, что введение разбавителей приводит к увеличению прочности при растягивании, деформации при разрыве и работе разрушения материала при относительно небольшом изменении адгезионной прочности.

Научная новизна. Определены способы регуляции адгезионных, деформационно-прочностных и релаксационных свойств композиций на основе продуктов реакции тиоэтерификации путем изменения химической природы активных растворителей.

Практическая значимость. На основании проведенных исследований разработан высокопрочный ударостойкий клей марки К-153ам, внедрение которого для устройства монолитных наливных полов цеха производства жесткоформированных теплоизоляционных материалов на предприятии ООО «Торговый дом «Полиспаст» позволило существенно улучшить санитарно-гигиенические (за счет подавления пылевыведения) и эксплуатационные характеристики. Покрытие имеет высокую стойкость к действию ударных нагрузок, агрессивных и моющих средств, выдерживает значительные температурные перепады без растрескивания и нарушения его целостности.

Ключевые слова: эпоксидная смола, тиокол, предыдущая реакция тиоэтерификации, активные разбавители, адгезионные, деформационно-прочностные свойства, динамический механический анализ.

Objective. The objective of the present article is to study influence of mono- and diglycidyl thinners on adhesive and dynamic mechanical properties of adhesive mixes based on the product of preliminary reaction of thio- etherification of epoxide with liquid thiokol.

Methods. Dynamic mechanical properties have been tested by DMA 983 unit of DuPont 9900 thermo-analytic complex. Adhesion shear strength has been determined according to GOST 14759-69.

Deformation and strength properties have been tested by standard size block units according to GOST 11262-80 (type 2) by VTS-10 universal tester (Federal Republic of Germany) at the rate of extension of 10 mm per minute.

Results. Introduction of thinners has proved to increase the tensile strength, deformation at rupture and rupture work of the material at relatively slight change of adhesive strength.

Scientific novelty. There have been determined ways to regulate adhesion, deformation, strength and relaxation properties of compositions based on the products of thio-etherification reaction by change of chemical nature of active thinners.

Practical value. With regard to the performed studies there has been developed K-153 AM high-strength shock-resistant adhesive, which has been applied for cast-in-place floor of workshops manufacturing hard-mould thermal insulation materials of Trading House Poliplast LLC, and has allowed sufficient improvement of hygiene and operation characteristics at the expense of dust separation reduction. The floor is highly resistant to impact load, corrosive agents and detergents, temperature differences without cracking and damage.

Key words: epoxide, thiokol, preliminary reaction of thio-etherification, active thinners, adhesive, deformation-strength properties, dynamic mechanical analysis.

Рекомендовано до публікації д-ром хім. наук,
проф. Богзою Сергієм Леонідовичем.

Дата надходження рукопису 31.05.2013 р.