

УДК 678.046.686-044.952

О. С. ПОПОВА, Ю. С. КОЧЕРГИН

Государственная организация высшего профессионального образования «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского»

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ МАРКИ NORMCAL НА ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КЛЕЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Выполнены исследования влияния наполнителя марки Normcal (Турция) на комплекс технологических, физико-механических и адгезионных свойств эпоксидных клеевых композиций. Приведены деформационно-прочностные, адгезионные и другие свойства эпоксидных полимеров, содержащих 50 мас. ч. наполнителя с различным размером частиц. Установлено, что увеличение модулей упругости в стеклообразном и высокоэластическом состояниях при введении наполнителей хорошо согласуется с расчетными значениями, определенными из зависимости Гута-Смолвуда. Показано, что наполнитель марки Normcal может быть с успехом использован в эпоксидных клеевых материалах, обеспечивая лучшие деформационно-прочностные свойства эпоксидных клеевых композиций.

эпоксидные смолы, наполнитель, модуль упругости, прочность при растяжении, деформация при разрыве, динамические механические свойства

В настоящее время синтетические клеи применяют практически во всех отраслях промышленности. Современные синтетические клеи склеивают различные материалы, соединения которых долговечны, способны работать в широком интервале температур и в любых климатических условиях.

Масштабы использования клеевых материалов на основе синтетических смол значительно увеличились в последние годы. Среди них особое значение приобретают эпоксидные смолы.

В связи с этим расширение ассортимента и регулирование свойств эпоксидных клеевых материалов с заданными свойствами является актуальным вопросом и представляет научный интерес.

Сегодня на рынке представлены разнообразные клеи отечественного и зарубежного производства. Производители предлагают широкий выбор клеящих средств на основе эпоксидных полимеров, которые отличаются назначением, качественными и ценовыми характеристиками и т. д. Среднегодовые мировые темпы роста производства эпоксидных клеевых материалов составляют около 4 % в год, темпы потребления 7–8 %.

Развитие ассортимента эпоксидных клеев осуществляется в направлении улучшения их качества, особенно экологической безопасности, санитарно-гигиенических свойств, долговечности и повышения их конкурентоспособности.

Целью настоящей работы является проведение исследований влияния наполнителя марки Normcal (Турция) на комплекс технологических, физико-механических и адгезионных свойств эпоксидных клеевых композиций.

В качестве эпоксидного олигомера (ЭО) была использована промышленная диановая смола марки Epikote-828 (содержание эпоксидных групп 22,6 %, вязкость при 25 °С 12–4 Па·с). Совмещение смолы с разбавителем (высокоактивный бифункциональный мономер «винилокс») проводили при комнатной температуре. В качестве наполнителя использовали молотый карбонат кальция марки Normcal (Турция), его свойства приведены в табл. 1.

Карбонат кальция (CaCO_3) широко применяется для наполнения полимерных композиционных материалов, благодаря низкой стоимости и безвредности при высокой чистоте, что позволяет получать изделия, разрешенные к употреблению в контакте с пищевыми продуктами.

Таблица 1 – Свойства наполнителя марки Norcalc

Параметры	Марка наполнителя				
	1	3	5	20	40
Максимальный размер частиц, мкм	6,0–7,0	11,0–15,0	23,0–26,0	35,0–55,0	55,0–70,0
Средний размер частиц, мкм	2,01	2,82	4,24	6,21	8,34

В настоящее время на рынке широко представлен карбонат кальция различных производителей, отличающийся размером частиц и их распределением по размерам.

Отверждение композиций проводили диэтилентриамином ДЭТА по режимам 22 °С/108 ч (I – холодное отверждение) и 22 °С/24 ч + 120 °С/3 ч (II – отверждение с термообработкой).

Разрушающее напряжение при растяжении (σ_p) и деформацию при разрыве (ϵ_p) измеряли на динамометре типа Поляни [1] при скорости растяжения $3,8 \cdot 10^{-5}$ м/с. Модуль упругости (E) рассчитывали по наклону начального участка кривой σ – ϵ . Температуру стеклования (T_c) определяли при постоянной растягивающей нагрузке 1 МПа на приборе, описанном в [2]. Прочность при растяжении (σ_p) определяли по ГОСТ 4651-82.

Водостойкость определяли по приращению массы образцов после экстракции в кипящей воде в течение 3 ч.

Адгезионную прочность при сдвиге (τ_v) и отрыве ($\sigma_{отр}$) определяли по ГОСТ 14759-69 и ГОСТ 14760-69 соответственно.

Динамические механические характеристики (динамический модуль упругости E', модуль потерь E'', тангенс угла механических потерь tg δ) измеряли на установке ДМА 983 термоаналитического комплекса DuPont 9900. На блоке Dual Sample 912 этого же комплекса методом дифференциальной сканирующей калориметрии определяли теплофизические свойства.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В табл. 2 приведены деформационно-прочностные, адгезионные и другие свойства эпоксидных полимеров, содержащих 50 мас. ч. наполнителя с различным размером частиц.

Таблица 2 – Зависимость свойств эпоксидных материалов от размеров частиц наполнителя Norcalc

Параметры	Базовый образец ¹	Марка наполнителя				
		1	3	5	20	40
Прочность при сдвиге клеевых соединений, τ_v , МПа	19,7	21,4	21,6	22,0	21,8	20,3
	23,5 ²⁾	23,6	24,1	24,4	24,3	24,0
Прочность при отрыве клеевых соединений, $\sigma_{отр}$, МПа	24,6	25,9	25,8	26,7	26,7	25,6
Прочность при растяжении, σ_p , МПа	60,3	56,7	57,1	58,1	57,3	55,8
	70,8	62,7	64,1	62,9	63,1	61,9
Деформация при разрыве, ϵ_p , %	2,9	2,7	2,8	2,8	2,7	2,6
	4,1	3,3	3,3	3,3	3,3	3,2
Динамический модуль упругости E, ГПа	1,48	1,49	1,45	1,46	1,44	1,44
	1,55	1,54	1,54	1,55	1,54	1,51
Температура стеклования, T_c , °С	54	57	57	58	57	58
	101	104	105	105	105	105
Водостойкость, W, %	0,93	0,89	0,88	0,85	0,85	0,84

Примечание:

¹ Epikote-828 (100 мас. ч.) + винилок (10 мас. ч.) + ДЭТА (14 мас. ч.)

² До черты – образцы отверждены по режиму I, после черты – по режиму II.

Видно, что введение наполнителя приводит к некоторому увеличению адгезионных параметров как при сдвиге, так и отрыве клеевых соединений, а также температуры стеклования и модуля упругости. В то же время когезионная прочность σ_p и деформация при разрыве ϵ_p , наоборот, несколько снижаются.

При этом значения параметров в большей мере зависят от режима отверждения, чем от размера наполнителя.

Что касается параметров, определенных методом динамической механической спектроскопии (табл. 3), то одни из них, а именно модули $E'_{25}, E''_{25}, E''_{m}$, существенно возрастают (\sim в 2 раза), а другие $\text{tg } \delta_m, \text{Ttg } \delta_m, T_{E''_m}, T_c^H, T_c^K$ изменяются довольно мало.

Таблица 3 – Влияние размера наполнителя на динамические механические свойства ЭП¹

Параметры	Базовый образец ¹	Марка наполнителя				
		1	3	5	20	40
Динамический модуль упругости, E' , при 25 °С, МПа	1,59	2,99	2,87	2,75	2,73	2,79
Модуль высокоэластичности, $E_{в.э}$, МПа	35,97	81,30	82,69	79,81	70,12	73,54
Температура начального участка перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое, T_c^H , °С	100,7	104,8	104,6	106,0	104,4	104,7
Температура конечного участка перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое, T_c^K , °С	125,6	132,8	133,4	131,8	133,2	133,0
Максимальное значение тангенса угла механических потерь, $\text{tg } \delta_m$	0,3994	0,3871	0,4133	0,4151	0,4093	0,4011
Температура $\text{tg } \delta_m$, °С	122,7	128,9	129,1	127,7	129,5	129,3
Максимум модуля потерь E''_m , МПа	135,7	276,0	286,6	281,3	240,2	230,2
Температура $T_{E''_m}$, °С	117,7	129,9	123,4	122,2	12,7	123,0

Примечание:

¹ Режим отверждения – II.

При анализе данных, приведенных в работе [3], обращают на себя внимание следующие экспериментальные факты. Температура T_c^H , определенная динамическим методом, практически совпадает с результатами, полученными в статическом режиме для T_c^K . Температура T_c^K , хотя и несколько выше, но достаточно хорошо коррелирует с температурой максимума тангенса угла механических потерь. Величина максимума $\text{tg } \delta$ практически не изменяется при добавлении наполнителя. Хотя если бы потери были обусловлены только движением молекул полимера, то для наполненного полимера максимум $\text{tg } \delta$ должен быть меньше в соответствии с соотношением Нильсена:

$$\text{tg } \delta_k \approx \text{tg } \delta_n \cdot V_n,$$

где k – означает композит (наполненный полимер),

V_n – объемная доля полимера.

Очевидно, если в ненаполненном полимере $V_n = 1$, то в наполненном $V_n = 1 - V_n$, где V_n – объемная доля наполнителя. В случае введения 50 мас. ч. наполнителя Normcal его объемная доля составляет \sim 23 %, т. е. величина $\text{tg } \delta_m$ для наполненного образца должна составлять 0,77 от значения $\text{tg } \delta_m$ для базового образца.

Как видно из табл. 2, небольшое снижение (и при этом меньшее, чем предсказывает соотношение Нильсена) наблюдается только для самых маленьких из исследуемых частиц (марка 1). Для других размеров частиц имеет место увеличение $\text{tg } \delta_m$ по сравнению с базовым образцом, т. е. в наполненном полимере происходит дополнительное рассеяние механической энергии, источником которого может быть, например, трение между частицами наполнителя или между наполнителем и полимером.

Отметим также, что увеличение модулей упругости в стеклообразном и высокоэластическом состоянии при введении наполнителей хорошо согласуется с расчетными значениями, определенными из зависимости Гута-Смолвуда:

$$E_n = E_n \cdot (1 + 2,5V_n + 14,1 \cdot V_n^2).$$

При $V_n = 0,23$ величина, стоящая в скобках, составляет 2,31, т. е. модули наполненного полимера (при данной степени наполнения) будут превосходить модули базового образца в 2,91 раза.

Для модуля E'_{25} , °С расчетное значение равно $2,31 \cdot 1,59 = 3,67$ ГПа, что несколько больше (на \sim 22 %), чем экспериментально определенные величины. Для модуля высокоэластичности расчетное значение составляет $2,31 \cdot 35,97 = 83,09$ МПа, что практически совпадает с экспериментальными величинами.

Установлено, что наполнитель марки Normcal может быть с успехом использован в эпоксидных клеевых материалах, обеспечивая лучшие технологические, физико-механические и адгезионные свойства эпоксидных клеевых композиций.

Результаты проведенного исследования показывают, величина тангенса угла механических потерь ($\text{tg } \delta$) практически не изменяется при введении наполнителя. Это находится в некотором противоречии с теоретическими представлениями, согласно которым $\text{tg } \delta$ тем меньше, чем выше содержание наполнителя. Допустимо, что эффект может быть связан с дополнительным рассеиванием механической энергии за счет трения частиц наполнителя между собой или с полимерной матрицей [4–5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малкин, А. Я. Методы измерения механических свойств полимеров [Текст] / А. Я. Малкин, А. А. Аскадский, В. В. Коврига. – М. : Химия, 1978. – 336 с.
2. Станкевич, В. К. Технологические аспекты получения винилокса – нового перспективного мономера и полупродукта [Текст] / В. К. Станкевич, Б. А. Трофимов, Л. Е. Белозеров // ВКН : Расширенные тезисы докладов всесоюзной конференции «Современные проблемы химической технологии». Т. 3 : Новые направления в комплексной переработке природного органического сырья / Под ред. д. х. н. А. И. Холькина. – Красноярск : ИХХТ СО АН СССР, 1986. – С. 272–273.
3. Винилокс – эффективный разбавитель эпоксидных композиций [Текст] / О. С. Попова, Ю. С. Кочергин, Т. И. Григоренко, Е. Э. Самойлова // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. – Макіївка, 2011. – Вип. 2011-1(87) : Сучасні будівельні матеріали. – С. 3–10. – ISSN 1814-3296.
4. Золотарева, В. В. Исследование истирания эпоксидных композиций [Текст] / В. В. Золотарева, В. А. Липская, Ю. С. Кочергин // Полимерные материалы на основе эпоксидных, фенольных и других олигомеров. Получение, свойства, применение : Сборник научных трудов УкрГосНИИпластмасс / Под ред. д. т. н., проф. Ю. С. Кочергина. – Донецк : Друк-ИНФО, 2005. – С. 159–162.
5. Золотарева, В. В. Исследование эпоксидно-каучуковых композиций, отвержденных полиоксипропилен триамином [Текст] / В. В. Золотарева, Т. А. Кулик, Ю. С. Кочергин // Полимерные материалы на основе эпоксидных смол, фенольных и других олигомеров. Получение, свойства, применение : Сборник научных трудов / Под ред. д. т. н., проф. Ю. С. Кочергина. – Донецк : УкрГосНИИпластмасс, Друк-ИНФО, 2005. – С. 150–154.

Получено 21.12.2015

О. С. ПОПОВА, Ю. С. КОЧЕРГІН
ВПЛИВ НАПОВНЮВАЧА МАРКИ NORMCAL НА ДЕФОРМАЦІЙНО-МІЦНІСТНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ КЛЕЙОВИХ МАТЕРІАЛІВ
Державна організація вищої професійної освіти «Донецький національний університет економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського»

Виконані дослідження впливу наповнювача марки Normcal (Туреччина) на комплекс технологічних, фізико-механічних і адгезійних властивостей епоксидних клейових композицій. Наведені деформаційно-міцнісні, адгезійні та інші властивості епоксидних полімерів, що містять 50 мас. ч. наповнювача з різним розміром частинок. Встановлено, що збільшення модулів пружності у склоподібного і високоеластическому стані при введенні наповнювачів добре узгоджується з розрахунковими значеннями, визначеними із залежності Гута-Смолвуда. Показано, що наповнювач марки Normcal може бути з успіхом використаний в епоксидних клейових матеріалах, забезпечуючи кращі деформаційно-міцнісні властивості епоксидних клейових композицій.

епоксидні смоли, наповнювач, модуль пружності, міцність при розтягуванні, деформація при розриві, динамічні механічні властивості

OXANA POPOVA, YURIY KOCHERGIN
EFFECT OF FILLING MATERIAL OF BRAND NORMCAL ON DEFORMATION STRENGTH PROPERTIES PASTE EPOXY MATERIALS
State Organization of Higher Education «Tugan-Baranovsky Donetsk National University of Economics and Trade»

The researches of effect of filling materials of brand Normcal (Turkey) on complex of engineering, physical and mechanical properties and adhesion properties of paste epoxy compositions, have been carried out. Deformation and strength, adhesive and other properties of epoxy polymers, containing 50 mass. h. of filling

materials with various size of particles, have been given. It has been found out that increasing of elasticity modulus in glassy and high-elastic state under introduction of filling materials accords with design value, which was determined by dependence G₁ vs. G₂. It has been shown that filling material of Normcal brand can be successfully used in paste epoxy material, and can guarantee the best deformational and strength properties of paste epoxy compositions.

epoxy resin, filling material, elastic modulus, tensile strength, strain at break, the dynamic mechanical properties

Попова Оксана Сергіївна – старший викладач кафедри товарознавства та експертизи непродовольчих товарів Державної організації вищої професійної освіти «Донецькій національній університет економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського». Наукові інтереси: дослідження проблем розвитку асортименту епоксидних клеючих засобів; іновативні підходи до оцінки якості епоксидних клеїв; вивчення сучасного вітчизняного та світового ринку синтетичних клеїв.

Кочергин Юрій Сергійович – доктор технічних наук, професор кафедри товарознавства та експертизи непродовольчих товарів Державної організації вищої професійної освіти «Донецькій національній університет економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського». Наукові інтереси: технологія полімерних композиційних матеріалів.

Попова Оксана Сергеевна – старший преподаватель кафедры товароведения и экспертизы непродовольственных товаров Государственной организации высшего профессионального образования «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского». Научные интересы: исследование проблем развития ассортимента эпоксидных клеящих средств; инновационные подходы к оценке качества эпоксидных клеев; изучения современного отечественного и мирового рынка синтетических клеев

Кочергин Юрий Сергеевич – доктор технических наук, профессор кафедры товароведения и экспертизы непродовольственных товаров Государственной организации высшего профессионального образования «Донецкого национального университета экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского». Научные интересы: технология полимерных композиционных материалов.

Popova Oksana – senior lecturer, Commodity Research and Expertise of Non Foodstuff Department, State Organization of Higher Education «Tugan-Baranovsky Donetsk National University of Economics and Trade». Scientific interests: development studies range of epoxy adhesive means, innovative approaches to assessing the quality of epoxy adhesives, the study of contemporary domestic and world market of synthetic adhesives.

Kochergin Yuriy – D.Sc. (Eng), Professor, Commodity Research and Expertise of Non Foodstuff Department, State Organization of Higher Education «Tugan-Baranovsky Donetsk National University of Economics and Trade». Scientific interests: technology of polymeric composition materials.