

DOI: 10.12737/article_5ac24a37d00820.26336703

Кочергин Ю.С., д-р техн. наук, проф.,
Золотарева В.В., канд. техн. наук, доц.
Донецкий национальный университет экономики и торговли
имени Михаила Туган-Барановского

СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ ДИФЕНИЛОЛМЕТАНА

viktoria802@gmail.com

Проведены системные исследования комплекса деформационно-прочностных, релаксационных и адгезионных свойств полимерных материалов на основе диглицидиловых эфиров дифенилолметана. Выявлен высокий уровень прочности при растяжении, деформации при разрыве и работы разрушения эпоксидных композитов, особенно при отрицательных температурах. Установлена зависимость деформационно-прочностных и адгезионных свойств полимеров от концентрации эпоксидных групп в смоле, химической природы отвердителя и температурно-временного режима отверждения.

Ключевые слова: диглицидиловые эфиры дифенилолметана, эпоксидная смола, режим отверждения, деформационно-прочностные, адгезионные свойства, релаксационные переходы.

Введение. Эпоксидные смолы (ЭС), благодаря сочетанию высоких механических свойств и адгезии ко многим субстратам, представляют особый класс материалов с очень широкими возможностями их применения. В настоящее время большинство производимых ЭС получают путем химического взаимодействия эпихлоргидрина (ЭХГ) с дифенилолпропаном (другие названия бисфенол А и диан). Они отличаются сравнительно высокой вязкостью, что затрудняет работу с ними при изготовлении слоистых пластиков, пропиточных составов и других изделий. Для снижения вязкости требуется введение в состав композиций активных разбавителей или растворителей, характеризующихся повышенной токсичностью и летучестью. Для преодоления этого недостатка были синтезированы ЭС на основе дифенилолметана (иначе «бисфенол F»). Они отличаются меньшей вязкостью и лучшей текучестью, что исключает применение разбавителей. Производство этих смол осуществляется мировыми лидерами – компаниями «Dow Epoxy», «Resolution Europe BV», «Nan Ya Plastics Corporation». Отечественные смолы на основе бисфенола F синтезированы только в последнее время. Их свойства до настоящего времени изучены явно недостаточно.

В связи с этим целью настоящей работы являлось комплексное исследование полимеров на основе эпоксидированных производных дифенилолметана.

Методология. В работе использовали следующие методы исследования. Относительную реакционную способность глицидиловых эфиров ДФМ оценивали по времени гелеобразования ($\tau_{\text{гел}}$) методом сканирующей микрокалориметрии и с помощью торсионного маятника [1].

В качестве отверждающих агентов использовали триэтилентетраминометилфенол (продукт УП-583Т) и триэтилентетрамин (ТЭТА), которые вводили в стехиометрическом соотношении. Отверждение композиций проводили по двум режимам: холодное отверждение (20 ± 2) °C/240 ч (режим I) и отверждение с термообработкой (20 ± 2) °C /24 ч + 120 °C/3 ч (режим II).

Величину $\tau_{\text{гел}}$ определяли визуальным методом с точностью ± 1 мин. в стеклянной пробирке, помещенной в воздушный термостат типа ТК-400, в котором заданная температура поддерживалась с точностью $\pm 0,5$ °C. Энергию активации (E_a) процесса отверждения оценивали по углу наклона кривой зависимости $\lg(1/\tau_{\text{гел}}) - (1/T)$. Микрокалориметрические исследования проводили на калориметре типа Кальве при скорости повышения температуры 0,7 град/мин и навеске образца $\sim 0,5$ г. При этом в качестве эталона использовали силиконовую жидкость. Особенности отверждения композиций в тонком слое на поверхности стеклянных нитей изучали с помощью торсионного маятника. Две стеклянные нити (стеклоткань Т-80) пропитывали 50 %-ным раствором композиции в ацетоне. Образцы длиной 0,11 м помещали в печь маятника и при скорости повышения температуры 1,2 град/мин определяли относительное изменение жесткости (G_i) пропитанной нити в процессе отверждения реакционноспособной композиции.

Разрушающее напряжение при растяжении (σ_p) и относительное удлинение при разрыве (ϵ_p) пленочных образцов толщиной 100-150 мкм. измеряли на динамометре типа Поляни. Модуль упругости при растяжении (E_b) рассчитывали по углу наклона начального участка кривой растяжений, работу разрушения (A_p) – по площади

под кривой нагрузка – удлинение. Температуру стеклования (T_c) определяли при постоянном растягивающем напряжении. 1,5 МПа по известной методике [2]. Сопротивление сдвигу ($\tau_{сд}$) клеевых соединений оценивали по ГОСТ 14759-69, сопротивление отрыву ($\sigma_{отр}$) – по ГОСТ 14760-69. Степень отверждения композиций определяли методом экстрагирования в ацетоне в аппарате Сокслета. Водопоглощение оценивали по приращению массы пленочных образцов после их выдержки в воде в течении 24 ч. Динамический модуль сдвига (G') и тангенс угла механический потерь ($tg\delta$) образцов размером 35x10x0,5 мм измеряли с помощью обратного крутильного маятника типа МК-1 в интервале от минус 100 до плюс 120 °С.

Основная часть. Исходный дифенилолметан (ДФМ) представляет собой смесь кристаллических *o,o'*-, *o,n'*- и *n,n'*-изомеров. Глицидиловые эфиры индивидуальных изомеров ДФМ

синтезировали путем их взаимодействия с ЭХГ с последующим омылением образующихся хлорэфиров едким натром. Характерной особенностью этих эфиров является их способность кристаллизоваться. Полученные глицидиловые эфиры способны к кристаллизации. Эфиры *o,n'*- и *n,n'*-изомеров ДФМ кристаллизуются в течение 1 сут., а эфиры *o,o'*-изомера – в течение 1мес. Специальными исследованиями было установлено, что жидкие, не кристаллизирующиеся в течение длительного времени смолы можно получать путем смешения индивидуальных глицидиловых эфиров ДФМ, а также синтезом эпоксидных олигомеров из смеси *o,n'*-, *o,o'*-, и *n,n'*-изомеров ДФМ, взятых в том же массовом соотношении, что и глицидиловые производные 49:13:38 соответственно. В диглицидиловых эфирах дифенилолметана содержится почти теоретическое количество эпоксидных групп (табл. 1).

Таблица 1

Свойства диглицидиловых эфиров ДФМ

Глицидиловый эфир ДФМ	Выход глицидиловых эфиров от ДФМ, %	Содержание эпоксидных групп*, %	$T_{пл}$, °С
<i>o,o'</i> -	150,3	27,3	85...86
<i>o,n'</i> -	150,5	27,5	52...54
<i>n,n'</i> -	150,0	27,5	55...57

*Вычислено: 27,6.

Специально проведенные исследования позволили установить область жидкого состояния смеси диглицидиловых эфиров ДФМ в треугольнике Гиббса, где осями координат составов служат стороны равностороннего треугольника. Область жидкого состояния в треугольнике трехкомпонентной системы ограничена кривой, и точки, соответствующие составу изомеров [3], расположены в центре этой области.

Эпоксидные смолы на основе исходных изомеров ДФМ получали их взаимодействием с ЭХГ в присутствии хлористого калия и воды при 75-80 °С с последующим дегидрохлорированием хлоргидриновых эфиров ДФМ концентрированным водным раствором едкого натрия. В результате при различном соотношении ДФМ: ЭХГ синтезированы смолы с разным содержанием эпоксидных групп (табл. 2).

Таблица 2

Свойства эпоксидных смол на основе ДФМ

Показатели	ЭДФМ-18	ЭДФМ-22	ЭДФМ-25
Содержание хлора, %	0,35	0,20	0,18
Содержание эпоксидных групп, %	18,2	22,2	24,9
Динамическая вязкость при 25 °С, Па·с	24,5	15,4	4,1

Установлено, что зависимость τ_{rel} от температуры для всех исследованных композиций имеет практически линейный характер и может быть с достаточно высокой точностью описана соотношением:

$$\tau_{rel}=10^{(A-B \cdot T)},$$

где T – абсолютная температура, A и B – постоянные.

Расчет с помощью этого соотношения значений A и B (табл. 3) позволяет сопоставить относительную реакционную способность различ-

ных композиций при любой температуре. Как видно из табл.3, реакционная способность композиций изменяется в зависимости от температуры. Так, при 20°С время желатинизации композиции на основе смолы ЭДФМ-24 с отвердителем УП-583Т в 1,85 раза ниже, а при 60 °С, наоборот, в 2,33 раза выше, чем у композиции на основе смолы ЭДФМ-22 с тем же отвердителем. Тип отвердителя также в ряде случаев влияет на реакционную способность композиции.

Относительную реакционную способность эпоксидных композиций можно оценить не

только по величинам $\tau_{\text{гел}}$ и E_a , но и по значениям параметров А и В. Наибольший интерес с практической точки зрения представляют композиции с достаточно высокими значениями В (относительно величины А), поскольку такие

композиции обладают длительной жизнеспособностью при температуре переработки 20–60 °С, а при большей температуре процесс их отверждения протекает с максимальной скоростью.

Таблица 3

Реакционная способность эпоксидных смол

Марка смол	E_a , кДж/моль	А	В · 10 ⁴	$\tau_{\text{гел}}$, МИН	
				при 20 °С	при 60 °С
ЭДФМ-18	62,85	11,43	320	113	6
	67,04	12,92	370	120	4
ЭДФМ-22	82,12	14,73	430	135	3
	67,46	13,14	376	133	4
ЭДФМ-24	48,60	9,19	250	73	7
	75,00	14,43	417	163	4

Примечание: числитель – отвердитель УП-583Т, знаменатель – ТЭТА

Микрокалориметрические исследования показали (рис. 1), что отверждение смолы ЭДФМ-24 и ее эпоксидианового аналога ЭД-24 в присутствии ТЭТА сопровождается выделением практически одинакового количества тепла (Q), тогда как при использовании отвердителя УП-583Т экзотермический эффект реакции отверждения композиции на основе смолы ЭДФМ-24 значительно выше. С уменьшением содержания эпоксидных групп в смолах ЭДФМ величина Q снижается независимо от типа отвердителя. При этом для одной и той же смолы значение Q существенно возрастает при отверждении в присутствии ТЭТА. Симбатно с величиной Q изменяется G_i пропитанной нити в процессе отверждения композиции. Абсолютное увеличение G_i после достижения точки гелеобразования пропорционально содержанию эпоксидных групп в смоле и больше у композиций, отверждаемых ТЭТА, у которых значения Q выше.

Как следует из данных табл. 4, при увеличении содержания эпоксидных групп степень отверждения полимеров снижается, причем в большей степени для образцов, подвергнутых дополнительному прогреву при 120 °С. В то же

время параметры σ_p , ϵ_p , E, $\tau_{\text{сд}}$, $\sigma_{\text{отр}}$ вначале резко возрастают при увеличении в смоле концентрации эпоксидных групп (переход от смолы ЭДФМ-18 до смолы ЭДФМ-22), а затем несколько уменьшается для смолы ЭДФМ-24.

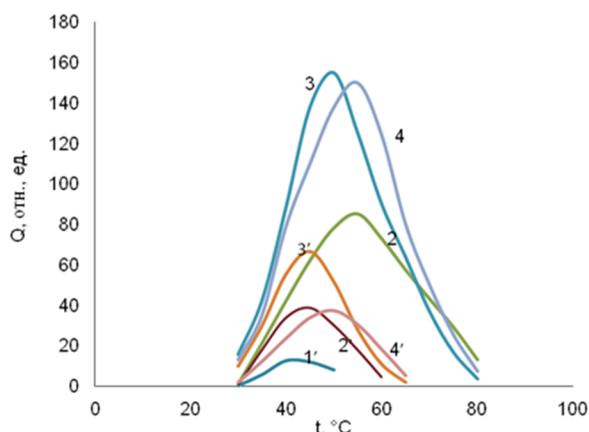


Рис. 1. Зависимость скорости тепловыделения от температуры при отверждении композиций на основе смол ЭДФМ-18 (1, 1'), ЭДФМ-22 (2, 2'), ЭДФМ-24 (3, 3') и ЭД-24 (4, 4') в присутствии отвердителей ТЭТА (1–4) и УП-583Т (1–4').

Таблица 4

Свойства полимеров на основе ДФМ

Показатель	Марка смолы		
	ЭДФМ-18	ЭДФМ-22	ЭДФМ-24
Степень отверждения, %	80,6/97,3	78,5/91,4	77,2/89,3
Плотность, кг/м ²	1190	1220	1210
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	27,7/84,4	67,4/89,0	64,0/73,1
Относительное удлинение при разрыве, %	3,1/8,2	10,6/10,2	8,4/10,6
Модуль упругости при растяжении, ГПа	1,18/1,67	1,33/1,36	1,20/1,39
Температура стеклования, °С	54/93	56/111	52/112
Сопrotивление сдвигу, МПа	7,9/21,8	19,6/21,4	20,3/22,1
Сопrotивление отрыву, МПа	21,8	44,6	35,5
Водопоглощение, %	1,1/2,0	1,1/2,1	1,2/2,3

Примечания: 1. Отвердитель – ТЭТА. 2. До черты – режим отверждения I; после черты – отверждение по режиму II.

Эпоксиполимеры на основе смол ЭДФМ характеризуются хорошей работоспособностью при низких температурах испытания (табл. 5). Обращают на себя внимание высокие значения как прочности, так и деформации при разрыве

при отрицательных температурах. При этом эффект пропорционален содержанию эпоксидных групп в смоле. Так, при температуре $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ параметр σ_p для смолы ЭДФМ-24 почти в 2 раза больше, чем для смолы ЭДФМ-18.

Таблица 5

Зависимость свойств эпоксидных полимеров от температуры испытания*

Параметры	Марка смолы	Температура испытания, $^{\circ}\text{C}$				
		-120	-60	20	80	150
σ_p , МПа	ЭДФМ-18	54,5	58,6	54,9	2,9	0,9
	ЭДФМ-22	91,0	72,6	63,2	4,9	1,7
	ЭДФМ-24	105,6	89,1	64,2	8,9	1,8
ε_p , %	ЭДФМ-18	4,0	4,2	7,1	84,4	16,7
	ЭДФМ-22	4,8	5,2	6,6	8	12,1
	ЭДФМ-24	6,2	6,4	6,5	47,9	14,8
E, ГПа	ЭДФМ-18	2,22	2,25	1,15	0,01	0,005
	ЭДФМ-22	2,60	2,18	1,53	0,05	0,007
	ЭДФМ-24	2,01	1,78	1,56	0,46	0,012
A_p , кДж/м ²	ЭДФМ-18	1,53	1,70	2,72	1,71	0,11
	ЭДФ-22	3,10	2,60	2,78	3,05	0,15
	ЭДФМ-24	4,51	3,99	2,90	2,98	0,20

*Отвердитель УП-583 Т, режим отверждения II.

Таблица 6

Влияние соотношения смолы ЭДФМ-22 и ТЭТА на свойства эпоксиполимеров

Показатель	Соотношение амин : эпоксид				
	1:2	1:1,5	1:1	1,5:1	2:1
Плотность, кг/м ³	1228/1231	-	1222/1222	-	1212/1210
σ_p , МПа	48/48	53/86	67/88	52/83	47/57
ε_p , %	6,6/11,5	4,5/8,1	10,6/10,2	8,5/10,5	5,5/9,5
E, ГПа	1,35/1,44	1,66/1,77	1,33/1,36	0,99/1,38	1,00/1,42
$\tau_{сд}$, МПа	12,8/22,8	15,3/19,7	20,0/21,4	22,0/19,5	22,3/16,7
T_c , $^{\circ}\text{C}$	46/90	50/117	58/111	57/98	47/66
G' , МПа, при температуре, $^{\circ}\text{C}$					
- 100	1700/1820	-	1780/2240	-	1860/1580
- 50	1520/1520	-	1380/1820	-	1380/1050
20	1350/1260	-	1120/1380	-	1100/710
70	38/1000	-	19,5/1000	-	90/574
120	28,2/21,4	-	16,6/33,8	-	37,2/26,3
$\text{tg}\delta_{\beta}$	0,020/0,034	-	0,048/0,046	-	0,056/0,069
T_{β} , $^{\circ}\text{C}$	-69/-64	-	-61/-49	-	-55/-48
$\text{tg}\delta_{\alpha}$	0,68/0,66	-	0,87/0,68	-	0,66/0,64
T_{α} , $^{\circ}\text{C}$	57/97	-	62/113	-	65/82

Примечание: До черты – режим отверждения I, после черты – режим II

При варьировании соотношения эпоксиполимера и отвердителя деформационно-прочностные, адгезионные и релаксационные характеристики полимеров изменяются (табл. 6). При этом максимальные значения показателей не всегда достигаются при стехиометрическом содержании отвердителя. При нагреве композиций σ_p , ε_p и T_c существенно возрастают, особенно при недостаточном количестве отвердителя, что связано с повышением плотности поперечной сшивки за счет взаимодействия избыточных оксидных циклов с гидроксильными груп-

пами смолы [4]. Температура, при которой появляется вторичный релаксационный переход (T_{β}), и максимальное значение $\text{tg}\delta$ в области β -перехода ($\text{tg}\delta_{\beta}$) возрастают с увеличением содержания отвердителя при отверждении композиций как при комнатной, так и при повышенной температуре. Между тем с общепринятой точки зрения интенсивность β -релаксации, обусловленной размораживанием подвижности оксифирных фрагментов эпоксиполимера, должна снижаться с увеличением количества отверждающего агента, поскольку при этом в компо-

зиции уменьшается содержание эпоксидной смолы, а, следовательно, и для оксиэфирных фрагментов. По-видимому, проявление релаксационного β -перехода в исследуемой композиции обусловлено перемещением образующихся в процессе отверждения фрагментов молекулярной сетки, в состав которых входят молекулы отверждающего агента.

В случае α -перехода, обусловленного размораживанием сегментальной подвижности всех структурных элементов полимера, температура максимума $\text{tg}\delta_\alpha$ несколько возрастает с увеличением содержания отвердителя только в композициях, отверждаемых при комнатной температуре. У образцов, подвергнутых термообработке, температура максимума $\text{tg}\delta_\alpha$ закономерно снижается при избыточном или недостаточном содержании отвердителя. Величина $\text{tg}\delta_\alpha$ уменьшается при отклонении соотношения компонентов от стехиометрического независимо от режима отверждения. Значения G' мало зависят от соотношения компонентов композиции и снижаются с повышением температуры, причем в большей степени при T_c .

Выводы. Таким образом, результаты проведенного исследования свидетельствуют о возможности применения диглицидиловых эфиров дифенилолметана для получения эпоксидных композиционных материалов с улучшенным комплексом свойств. Установлена зависимость

Информация об авторах

Кочергин Юрий Сергеевич, доктор технических наук, профессор кафедры общеинженерных дисциплин.

E-mail: ivano.tanya2011@yandex.ua

Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского.

Украина, 83117, Донецк, ул. Щорса, 31

Золотарева Виктория Владимировна, кандидат технических наук, доцент кафедры товароведения и экспертизы непродовольственных товаров.

E-mail: viktorias802@gmail.com

Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского.

Украина, 83117, Донецк, ул. Щорса, 31

Поступила в февраль 2018 г.

© Кочергин Ю.С., Золотарева В.В., 2018

деформационно-прочностных и адгезионных свойств полимеров от концентрации эпоксидных групп в смоле, химической природы отвердителя и температурно-временного режима отверждения. Выявлен высокий уровень прочности при растяжении, деформации при разрыве и работы разрушения эпоксидных композитов на основе дифенилолметана при отрицательных температурах, что свидетельствует об их хорошей морозостойкости.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Паклер М.К., Парамонов Ю.М., Яровая Е.П. и др. Физико-химическая характеристика эпоксифенольных олигомеров и полимеров на их основе // Пластические массы. 1984. № 5. С. 34–37.

2. Кочергин Ю.С., Аскадский А.А., Слонимский Г.Л. и др. Исследование ползучести линейных и сетчатых полимеров на основе полиарилатов и эпоксидных полимеров // Высокомолекулярные соединения. 1978. Т. А 20. № 4. С. 880–887.

3. https://studopedia.ru/13_124906_treugolnik-gibbsa.html.

4. Gupta V.B., Drzal L.T., Lee C.Y.C., Rich M.J. The temperature dependence of some mechanical properties of a cured epoxy resin system // Polymer Eng. Sci. 1985. Vol. 25. № 13. Pp. 812–823.

Y.S. Kochergin, V.V. Zolotareva

PROPERTIES OF COMPOSITES ON THE BASIS OF DIGLYCIDYL ETHERS OF DIPHENYLOLMETHANE

A systematic study of the complex of deformation and strength, relaxation and adhesion properties of polymeric materials based on diglycidyl esters of diphenylolmethane was carried out. A high level of tensile strength, rupture strain and fracture work of epoxy composites, especially at negative temperatures, was discovered. The dependence of deformation-strength and adhesion properties of polymers on epoxy groups' concentration in the resin, the chemical nature of a hardener and the temperature-time mode of curing was determined.

Keywords: diglycidyl diphenylolmethane esters, epoxy resin, cure mode, deformation-strength adhesion properties, relaxation transitions.

REFERENCES

1. Pacter M.K., Paramonov Yu.M., Yarovoi E.P. and others. Physico-chemical characteristics of epoxy-phenolic oligomers and polymers based on them // Plastic masses, 1984, no. 5, pp. 34-37.
2. Kochergin Yu.S., Askadsky A.A., Slonimsky G.L. et al. Investigation of creep of linear and cross-linked polymers based on polyarylates and epoxy polymers // High-molecular compounds, 1978, T. A 20, no. 4, pp. 880-887.
3. https://studopedia.ru/13_124906_treugolnik-gibbsa.html.
4. Gupta V.B., Drzal L.T., Lee C.Y.C., Rich M.J. The temperature dependence of some mechanical properties of a cured epoxy resin system // Polymer Eng. Sci, 1985, vol. 25, no 13, pp. 812-823.

Information about the author

Yuri S. Kochergin, PhD, Professor.

E-mail: ivano.tanya2011@yandex.ua

Donetsk National University of Economics and Trade named after Mikhail Tugan-Baranovsky.
Ukraine, 83117, Donetsk, st. Shchorsa 31.

Viktoriya V. Zolotareva, PhD, Assistant professor.

E-mail: viktoria802@gmail.com

Donetsk National University of Economics and Trade named after Mikhail Tugan-Baranovsky.
Ukraine, 83117, Donetsk, st. Shchorsa 31

Received in February 2018