

Подальші дослідження даної проблеми будуть направлені на з'ясування можливості регулювання комплексу властивостей за рахунок мінеральних і металевих наповнювачів, що дозволить знизити вартість матеріалів і надати їм спеціальні споживні властивості.

Література

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

О Золотарьова В.В., 2008

УДК 678.686.01:547.7

Піріков О.В., Лойко Д.П. (Донецький національний університет економіки і торгівлі ім. Михайла Туган–Барановського)

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ МОДИФІКУЮЧИХ ДОМІШОК ЕПОКСИТІРАНОВОГО ПОХІДНОГО БЕНЗИМІДАЗОЛОНУ-2 НА АДГЕЗІЙНІ, ДЕФОРМАЦІЙНО-МІЦНІСНІ І ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ ПОЛІМЕРІВ

У статті описано результати досліджень впливу модифікуючих домішок епокситіранового похідного бензимідазолону-2 на адгезійні, деформаційно-міцнісні і теплофізичні властивості епоксидних полімерів. Встановлено, що введення в епоксидні і епоксидно-каучукові композиції епокситіранового похідного бензимідазолону-2 сприяє збільшенню їх

теплостійкості, модуля пружності, когезійної і адгезійної міцності, особливо при підвищених температурах. Відомо, що застосування сполук, що містять гетероцикли, дозволяє відчутно поліпшити експлуатаційні властивості полімерів, зокрема тепло-, світло-, погодостійкість [1, 2]. У зв'язку з цим представляють інтерес синтезовані порівняно недавно епоксигетероциклічні системи, які є епокситірановими похідними бензмідазолону-2 і тетразолону.

Мета роботи полягала в дослідженні впливу модифікуючих домішок епокситіранового похідного бензмідазолону-2 (ЕТБІ) на адгезійні, деформаційно-міцнісні і теплофізичні властивості епоксидних полімерів.

Синтез ЕТБІ здійснювали шляхом взаємодії 1,3-дигліцидилбензмідазолону-2 з роданідом в спиртовому середовищі.

Одержана речовина є безбарвним кристалічним продуктом з температурою плавлення 70–72°C. Будову мономера ЕТБІ було підтверджено вимірюванням вмісту епоксидних і тіранових груп спектрами ПМР, в яких спостерігаються характерні сигнали груп CH₂-S (2,40–2,60 м. д.), CH-S і CH-O (3,10–3,18 м. д.) CH₂-O (2,60–2,77 м. д.) тіранових і окситіранових циклів. У ІК-спектрах присутні типові смуги карбонільного поглинання (1690–1710 см⁻¹), близькі до модельних сполук.

Як основа смоляної частини була вибрана діанова епоксидна смола ЕД-20 і продукти її сополімеризації з рідкими карбоксилатними каучуками СКД-КТРА і СКН-30КТР [3–6], які забезпечують підвищені значення статичної і динамічної адгезійної міцності, деформаційної здатності і ударостійкості. Співвідношення смола–каучук складало 80÷20 мас. ч. Полімеризацію проводили при 160°C протягом 2 год. [3]. Суміщення смоли з ЕТБІ проводили при температурах 80–100°C, тобто вище за температуру плавлення ЕТБІ. При суміщенні спостерігалось повне взаємне розчинення компонентів, яке пов'язане з близькими значеннями їх параметрів розчинності (δ). Результати розрахунку δ по формулі [7]

$$\delta^2 = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i \Delta V_i} \quad (1)$$

де ΔE_i^* — внесок кожного атома і типу міжмолекулярної взаємодії у величину ефективною молярною енергією когезії; N_A — число Авогадро; ΔV_i — вандерваальсовий об'єм молекули, що складається з вандерваальсових об'ємів атомів) дають значення 20,8 і 21,7 (МДж/м³)^{0,5} відповідно для смоли ЕД-20 і ЕТБІ. Для каучуків СКД-КТРА і СКН-30КТР величини δ складає 15,7 і 17,8 відповідно.

Концентрацію ЕТБІ варіювали від 0 до 45 мас. ч. на 100 мас. ч. смоляної частини.

Затвердження композицій здійснювали стехіометричною кількістю амінофенолу УП-583Д за двома режимами: (20 ± 2)°C/240 год (холодне затвердження) і (20 ± 2)°C/24 год + 120°C/3 год (затвердження з термообробкою).

Граничні механічні властивості при одноосному розтягуванні (міцність при розтягуванні σ_p і деформація при розриві ϵ_p) визначали на приладі типу Полянї з жорстким динамометром і автоматичною реєстрацією вимірюваних величин [5].

Швидкість деформації складала $3,83 \cdot 10^{-5}$ м/с. Модуль пружності (E) розраховували за нахилом початкової ділянки кривої σ – ϵ . Мірою роботи руйнування (A_p) служила площа під кривою напруга–деформація. Об'єкти дослідження представляли собою плівки товщиною 100–150 мкм, одержані при затвердженні полімерних композицій між двома полірованими поверхнями металевих плит, які вкриті тонким шаром антиадгезиву. Температуру склування (T_c) вимірювали на установці [5, 6] яка забезпечує підтримання постійного розтягуючого напруження на протязі всього досліду і складає 1 МПа.

Адгезійну міцність при зсуві (τ_B) і відриві ($\sigma_{отр}$) визначали на сталевих зразках (Ст.3) відповідно до ГОСТ 14759-69 і 14760-69. Поверхню під склеювання обробляли на шліфувальній плиті, після чого знежирювали ацетоном.

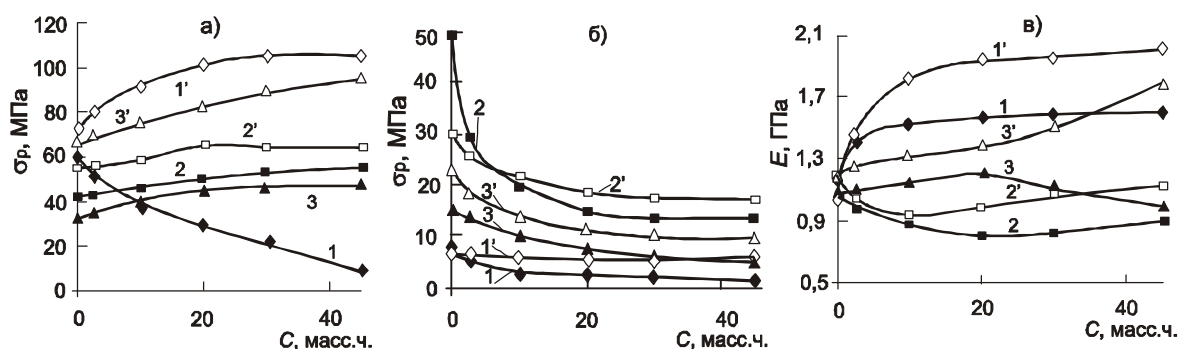


Рис. 1. Залежність σ_p (а), ϵ_p (б), E (в) від концентрації ЕТБІ для епоксиполімерів на основі вихідної смоли ЕД-20 (1, 1') та модифікованої каучуками СКД-КТРА (2, 2'), СКН-30КТР (3, 3'). Зразки затверджували за режимам: $(20 \pm 2)^\circ\text{C}/240$ г (1–3) і $(20 \pm 2)^\circ\text{C}/24$ г+ $120^\circ\text{C}/3$ г

З наведених на рисунку 1 даних можна побачити, що для немодифікованої смоли ЕД-20 при введенні ЕТБІ міцність при розтягуванні зменшується монотонно для плівкових зразків, які затверджені без підведення тепла, і досить відчутно (майже на 50%) зростає для термооброблених зразків. При цьому для непрогрітих зразків дещо більшою міцністю характеризується композиція, що містить каучук СКД-КТРА, а після термообробки — композиція з СКН-30КТР.

Деформація при розриві, як впливає з рисунка 1б, монотонно зменшується для всіх досліджених композицій із збільшенням концентрації ЕТБІ. Найбільшою мірою це виявляється для композицій, модифікованих каучуком СКД-КТРА (криві 2 і 2'), і особливо для непрогрітих плівок. Модуль пружності для смоли ЕД-20 різко зростає при малих додатках ЕТБІ (6–10 мас. г. на 100 мас. г. ЕД-20) на 50% для зразків, які затверджені без підведення тепла и на 85% для термооброблених полімерів. При зростанні вмісту ЕТБІ від 10 до 45 мас. ч. модуль пружності продовжує монотонно зростати, але з меншою швидкістю.

Для систем, які містять каучук СКД-КТРА, модуль спочатку зменшується при введенні ЕТБІ з утворенням мінімумів при ~ 20 мас. ч. для непрогрітих зразків і ~ 10 мас. ч. для термооброблених зразків. Після мінімумів спостерігається монотонне зростання параметра E із збільшенням змісту ЕТБІ, проте, значення E_1 , які досягаються в результаті (при концентрації ЕТБІ 45 мас. ч.) менші, ніж у композицій, що не містять ЕТБІ.

В той же час для систем, які модифіковані каучуком СКН-30КТР, спостерігається інший характер зміни параметра E . Для зразків, що затверджені при кімнатній температурі, залежність модуля пружності від концентрації ЕТБІ має екстремальний характер з максимумом показника при

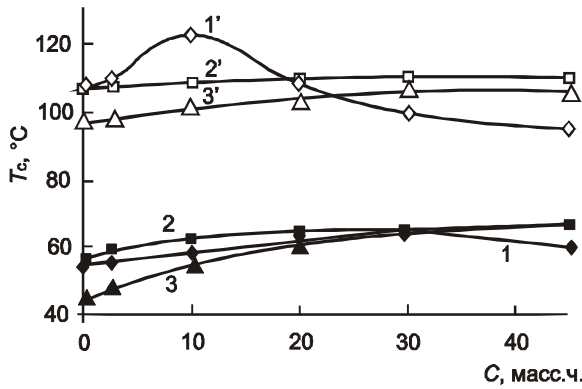


Рис. 2. Залежність T_c від концентрації ЕТБІ для епоксиполімерів на основі вихідної смоли ЕД-20 (1, 1') та модифікованої каучуками СКД-КТРА (2, 2'), СКН-30КТР (3, 3'). Зразки затверджували за режимами: $(20 \pm 2)^\circ\text{C}/240 \text{ г}$ (1–3) и $(20 \pm 2)^\circ\text{C}/24 \text{ г} + 120^\circ\text{C}/3 \text{ ч}$ (1'–3').

смоли ЕД-20 має місце екстремальна залежність, причому після термообробки максимум T_c стає більш чітко вираженим і його положення зміщується у бік меншого змісту ЕТБІ.

Що стосується адгезійної міцності при зсуві і відриві, то вона, як впливає з рисунка 3а і 4а, монотонно знижується при введенні ЕТБІ для всіх непрогрітих зразків. Для термооброблених зразків спостерігається складніша картина. Для композицій на основі смоли ЕД-20, модифікованої каучуком СКН-30КТР, має місце зростання як τ_b , так і $\sigma_{отр}$ мір збільшення концентрації ЕТБІ. В той же час для зразків, які містять СКД-КТРА, τ_b дещо знижується, а $\sigma_{отр}$, навпаки, трохи зростає (криві 2'). У разі ЕП на основі немодифікованої смоли ЕД-20 τ_b зростає з утворенням невеликого максимуму при концентрації ЕТБІ ~ 10 мас. ч., тоді як $\sigma_{отр}$ спочатку досить відчутно зменшується, досягаючи мінімуму при $C = 10$ мас. ч., а потім зростає з утворенням розмитого максимуму при $C > 30$ мас. ч.

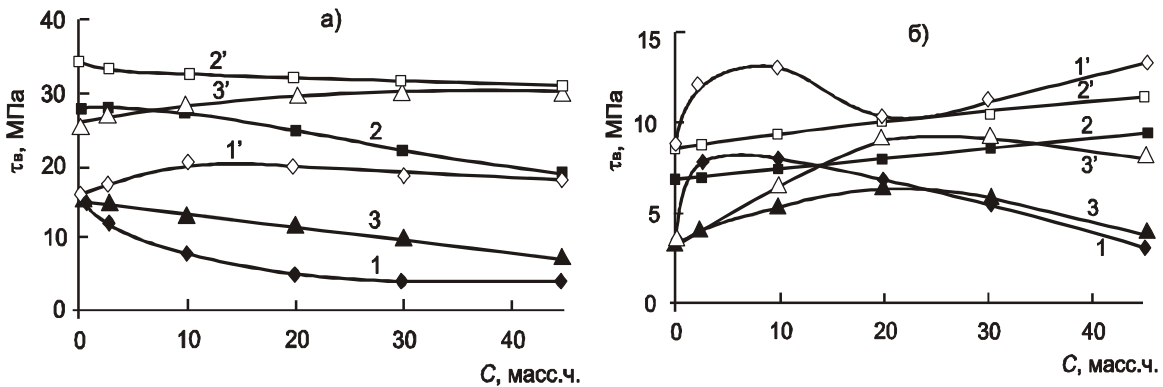


Рис. 3. Залежність τ_b від концентрації ЕТБІ для епоксиполімерів на основі смоли ЕД-20 (1, 1') та модифікованої каучуками СКД-КТРА (2, 2'), СКН-30КТР (3, 3'). Зразки затверджені за режимами: $(20 \pm 2)^\circ\text{C}/240 \text{ г}$ (1–3) та $(20 \pm 2)^\circ\text{C}/24 \text{ г} + 120^\circ\text{C}/3 \text{ г}$ (1'–3'): а — температура випробування 25°C ; б — температура випробування 150°C

Додаток ЕТБІ у рецептуру композицій, як добре видно з рисунка 3б і 4б, сприяє збільшенню адгезійної міцності при підвищеній (150°C) температурі випробування. Особливо яскраве це виражено для композицій, модифікованих каучуком СКН-30КТР.

$C = 20$ мас. ч. (рис. 1в, крива 3), а для термооброблених зразків E монотонно і досить швидко зростає (крива 3'), наближаючись при вмісті ЕТБІ 45 мас. ч. до значення 1,8 ГПа зівставного, що порівняно близько до величини модуля пружності для прогрітого ЕП на основі вихідної ЕД-20.

Температура склування (рисунок 2) для епоксидно-каучукових систем збільшується з введенням ЕТБІ у всьому дослід-женому діапазоні концентрацій. В той же час для зразків на основі немодифікованої

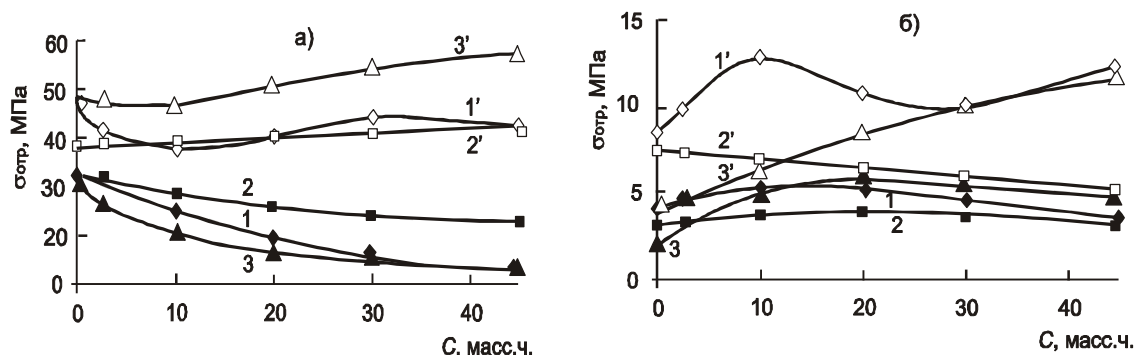


Рис. 4. Залежність $\sigma_{отр}$ від концентрації ЕТБІ для епоксиполімерів на основі вихідної смоли ЕД-20 (1, 1') та модифікованої каучуками СКД-КТРА (2, 2'), СКН-30КТР (3, 3'). Зразки затверджені за режимами: $(20 \pm 2)^\circ\text{C}/240$ г (1–3) та $(20 \pm 2)^\circ\text{C}/24$ г + $120^\circ\text{C}/3$ г (1'–3'): а — температура випробування 25°C ; б — температура випробування 150°C

Переходячи до обговорення результатів дослідження, можна відразу констатувати, що такий складний характер зміни різних параметрів від концентрації ЕТБІ не може бути пояснений впливом лише одного чинника. Мабуть, слід брати до уваги цілий спектр цих чинників. Априорі, це насичення епоксидної матриці високополярними гетероциклічними ядрами, які сприяють підвищенню теплостійкості і модуля пружності, в результаті утворення додаткових водневих зв'язків між молекулами ЕС, ЕТБІ і затверджувача. З боку ЕТБІ в їх утворенні, звичайно, братиме участь зв'язок $\text{C}=\text{O}$, з боку затверджувача- NH -групи, а з боку ЕС-ОН-групи. Для композицій, які затверджені без термообробки, збільшення T_c обумовлене також і тим, що з введенням ЕТБІ композиція збагачується більш теплостійким компонентом ($T_{пл}$ ЕТБІ дорівнює 72°C) в порівнянні з температурою склування епоксидної матриці (45°C для системи, що містить СКН-30КТР, 54°C — для полімеру на основі ЕД-20 і 58°C для композиції, модифікованої СКД-КТРА). Характер зміни ϵ_p , який спостерігається при введенні ЕТБІ, схожий з впливом дисперсних наповнювачів на величину цього параметра. Це дає підставу припустити, що, при затвердженні епоксидної матриці, ЕТБІ, мабуть, виділяється в частинки самостійної фази, що виконують роль підсилюючого наповнювача.

Нарешті, в результаті термообробки при 120°C протягом 3 г (режим II), крім затвердження епоксидної матриці, очевидно, має місце хімічна взаємодія оксиранового циклу ЕТБІ частиною отверджувача, який не прореагував у процесі формування епоксидної матриці, а також розкриття тіранового кільця з утворенням меркаптани, який швидко реагує з епоксидною смолою [10, 11].

У разі епоксидно-каучукових систем потрібно також враховувати процеси фазового розділення між епоксидною матрицею і каучуком, що відбуваються в результаті затвердження епоксиду [3], а також дію підвищених температур при термообробці [12]. Крім того, певний внесок додає оклюзія каучуковою фазою частини смоли і затверджувача, а також ЕТБІ.

Результати проведеного дослідження показують, що введення в епоксидні і епоксидно-каучукові композиції епокситіранового похідного бензimidазолону-2 сприяє збільшенню їх теплостійкості, модуля пружності, когезійної і адгезійної міцності, особливо при підвищених температурах. Величина ефекту залежить від концентрації додатку, температури затвердження, полярності каучуку і інших чинників.

Література

1. **Наметкин С.С.** Гетероциклические соединения / С.С.Наметкин. — М.: Химия, 1981. — 280 с.
2. **Кнунянц И.Л.** Химия: Энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянц. — М.: Большая Российская Энциклопедия, 2003. — 972 с.
3. **Зайцев Ю.С.** Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю.Зайцев, Ю.Кочергин, М.Пактер, Р.Кучер. — Киев: Наук. думка, 1990. — 200 с.
4. **Кочергин Ю.С., Кулик Т.А., Григоренко Т.И.** Клеевые композиции на основе модифицированных эпоксидных смол // Пластические массы, 2005. — № 10. — С. 9–16.
5. **Кочергин Ю.С., Григоренко Т.И., Кулик Т.А.** Клеи на основе модифицированных каучуками эпоксидных смол // Клеи, герметики, технологии, 2005. — № 12. — С. 5–9.
6. **Кочергин Ю.С., Кулик Т.А., Григоренко Т.И.** Эпоксидные клеи со специального назначения // Клеи, герметики, технологии, 2006 — № 3. — С. 3–7.
7. **Аскадский А.А., Матвеев Ю.И.** Химическое строение и физические свойства полимеров. — М.: Химия, 1983. — 248 с.
8. **Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В.** Методы измерения механических свойств полимеров. — М.: Химия, 1978. — 336 с.
9. **Кочергин Ю.С.** Исследование ползучести линейных и сетчатых полимеров на основе полиарилатов и эпоксидных полимеров / Ю.С.Кочергин, А.А.Аскадский, С.Н.Салазкин и др. // Высокомолекулярные соединения, 1978. — Сер А. — Т. 20. — № 4. — С. 880–887.
10. **Ли Х., Невилл К.** Справочное руководство по эпоксидным смолам. — М.: Энергия, 1973. — 416 с.
11. **Hartman S.J., Dallado R.P.** Mercaptanes: new dimensions for epoxy coatings // Mol. Paint and Coat, 1987. — V. 77. — № 11. — P. 50–56.
12. **Кочергин Ю.С.** Влияние термообработки на физико-механические и релаксационные свойства модифицированных каучуком эпоксиполимеров / Ю.С. Кочергин, Т.А.Кулик, Ю.С.Зайцев, А.А.Аскадский // Композиционные полимерные материалы, 1986. — Вып. 29. — С. 13–17.

О Пиріков О.В., Лойко Д.П., 2008

УДК 622.766:546.95

Хоботова Э.Б., Уханёва М.И., Скляренко Е.Н., Трофименко Е.В.
(Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет)

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ ПОЧВ ЛЕСОПАРКОВОЙ ЗОНЫ г. ХАРЬКОВА

Определены уровни содержания в незагрязненной почве тяжелых металлов (ТМ): Cu, Cr, Pb, Ni, Cd, Zn, Mn. Исследовано изменение концентраций тяжелых металлов по почвенному профилю. Показано накопление ТМ в поверхностном слое, повышение концентраций ТМ на глубине 40-50 см и 90-100 см. Определение подвижной формы ТМ показало, что наиболее мобильными в почве являются Mn, Cu и Pb. Изучено временное изменение концентраций подвижных форм ТМ и их распределение по почвенному профилю. Отмечено уменьшение концентрации свинца с глубиной.

Вопросы использования почв, загрязненных ТМ, изучены недостаточно. При высоком содержании ТМ в почве существует опасность загрязнения сельскохозяйственных культур. Поступление ионов ТМ в живой организм нарушает процессы метаболизма, угнетает рост и развитие. В сельском хозяйстве это выражается в снижении выхода продукции и ухудшении ее качества. ТМ поступают в организм человека и травоядных животных в основном с растительной пищей [1], поэтому почвенно-агрохимические исследования имеют большое значение. Основные литературные данные по содержанию в почвах ТМ относятся к техногенно загрязненным территориям вблизи промышленных