

УДК 678.5

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ПОЛИАМИННЫХ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

А. Ю. ПОЛОЗ², Ю. Р. ЭБИЧ³, Р. М. ДОЛИНСКАЯ¹, В. В. МОЗГАЛЕВ¹, Н. Р. ПРОКОПЧУК¹⁺¹ УО «Белорусский государственный технологический университет», ул. Свердлова, 13а, 220050 г. Минск, Беларусь.² ООО «Новые технологии», пл. Академика Стародубова, 1, 49050 г. Днепрпетровск, Украина.³ ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», пр. Гагарина, 8, 49005 г. Днепрпетровск, Украина.

Проведена сравнительная оценка эффективности полиаминных отвердителей ведущих мировых производителей в композициях на основе эпоксидной диановой смолы ЭД-20. Исследования проведены с применением методов термометрии, золь-гель анализа, динамического индентирования, динамического газоабразивного износа, стандартных физико-механических испытаний. Показано, что высокие значения температуры экзотермической реакции отверждения и скорости ее подъема приводят не только к уменьшению времени начала гелеобразования, но и к формированию дефектной трехмерной сетки. Наиболее глубокое протекание процесса отверждения и максимальная степень сшивания эпоксидных композиций наблюдаются при использовании отвердителей Epikure F-205, CeTePox 1410 H и Polyamine B, что и обеспечивает высокие физико-механические, вязкоупругие свойства и износостойкость. Показано, что с уменьшением степени сшивания возрастает энергия вязкого и уменьшается энергия упругого деформирования, что характерно для отвердителей Ancamine.

Ключевые слова: эпоксидные композиции, полиаминные отвердители, экзотермическая реакция, степень сшивания, физико-механические, вязкоупругие свойства, износостойкость.

Введение

В настоящее время актуальной является разработка полимерных композиционных материалов (ПКМ) с высокими деформационно-прочностными свойствами, отличающихся улучшенными технологическими и эксплуатационными характеристиками. Такому комплексу свойств отвечают ПКМ на основе олигомерных эпоксидных смол [1–6].

Высокая реакционная способность эпоксидных групп и термодинамическая совместимость эпоксидных олигомеров со многими веществами позволяют использовать отвердители различного строения и проводить реакции отверждения в различных технологических условиях [7, 8]. Однако только немногие из них нашли широкое применение, в первую очередь алифатические ди- и полиамины [7], отличающиеся высокой реакционной способностью при нормальной (20 °С) температуре. Выбор аминного отвердителя является определяющим фактором для обеспечения необходимых технологических и эксплуатационных

характеристик эпоксидных материалов, возможности направленного изменения их свойств.

В последние годы появились полиаминные отвердители, в частности, модифицированные циклоалифатические полиамины ведущих мировых производителей, и возникла необходимость сравнительной оценки свойств эпоксидных композиций в зависимости от используемого отвердителя, что и предопределило направленность данной работы.

Цель работы – сравнительная оценка эффективности полиаминных отвердителей в эпоксидных композициях на основе наиболее распространенной диановой эпоксидной смолы ЭД-20.

Материалы и методы проведения исследования

Сравнительная оценка свойств эпоксидных композиций выполнена с использованием ненасыщенных составов для исключения влияния наполнителей, модификаторов и других добавок на формирующуюся трехмерную структуру и эксплуатационные характеристики. В качестве эпок-

+ Автор, с которым следует вести переписку.

сидной матрицы применяли наиболее широко распространенную в промышленности эпоксидную смолу ЭД-20 – ГОСТ 10587–84 ($M_n = 390$, содержание эпоксидных групп 21,8 мас.%) с добавлением 10 мас.ч. активного разбавителя – диглицидилового эфира диэтиленгликоля (ТУ 2225-390-04872688–98). Полиаминные отвердители (табл. 1) – низковязкие светлые жидкости соответствовали стандартам фирм-производителей, вводились в рекомендуемых производителями количествах и имели следующие характеристики: полиэтиленполиамин (ОАО «Уралхимпласт», Россия) – динамическая вязкость (η) при 25 °С 90 мПа·с, аминное число (A) 205 мг КОН/г; УП-0633М («Химэкс Лимитед», Россия) – $\eta = 100$ мПа·с, массовая доля титруемого азота 25,5 мас.%; Polyamine B (AkzoNobel, Швеция) – содержание тетраэтиленпентамина (ТЕРА) 15 мас.%, более высококипящих аминов, чем пентамин, 83 мас.%, менее кипящих аминов – 1 мас.%; Ancamine 2692 («Air Products», США) – $\eta = 120$ мПа·с, $A = 300$ мг КОН/г; Ancamine 2686 («Air Products», США) – $\eta = 135$ мПа·с, $A = 310$ мг КОН/г; Ancamine 2752 («Air Products», США) – $\eta = 390$ мПа·с, водородный эквивалент (H)

95 г/экв; Ancamine 1638 («Air Products», США) – $\eta = 100$ мПа·с, $A = 1070$ мг КОН/г, $H = 31$ г/экв; CeTePox 1410 H («Chemicals and technologies for polymers GmbH», Германия / Италия) – $\eta = 550$ мПа·с, $H = 95$ г/экв; Epikure F-205 («Resolution Performance Products», Англия) – $\eta = 500$ мПа·с, $H = 105$ г/экв.

Эпоксидные композиции готовили путем перемешивания, полиаминные отвердители вводили в конце смешения при температуре 20–25 °С.

Экзотермическую реакцию отверждения изучали в массе с использованием в композициях постоянного количества смолы (50 г) и применением термокомплекса, снабженного термопарой, дисплеем, на который выводилась температура в центре объема композиции [9]. Показания температуры снимали через каждые 2 мин с фиксацией максимальной температуры реакции и ее уменьшения. При обработке данных изменения температуры экзотермической реакции отверждения находили время начала гелеобразования путем экстраполяции на ось абсцисс касательной к экспериментальной кривой подъема температуры композиции в основном периоде. Скорость изменения температуры в основном периоде реакции отвер-

Таблица 1 – Влияние промышленных полиаминов на параметры экзотермической реакции отверждения эпоксидных композиций

Полиаминный отвердитель	Концентрация отвердителя, мас.ч. на 100 мас.ч. ЭД-20	Параметры экзотермической реакции отверждения		
		Максимальная температура, °С	Время гелеобразования, мин	Скорость изменения температуры в основном периоде, °С/мин
CeTePox 1410 H (модифицированный циклоалифатический полиамин)	54	118	22	9,13
Epikure F-205 (модифицированный циклоалифатический полиамин)	58	120	22	4,00
Ancamine 1638 (модифицированный алифатический полиамин)	15	156	16	28,50
Ancamine 2692 (модифицированный циклоалифатический полиамин)	50	134	34	10,20
Ancamine 2686 (модифицированный циклоалифатический полиамин)	50	138	32	11,70
Ancamine 2752 (модифицированный циклоалифатический полиамин)	50	133	34	10,13
Polyamine B (смесь тетраэтиленпентамина, пентаэтиленгексамина, гексаэтиленгептамина и более высокомолекулярных аминов)	10	98	29	4,37
Полиэтиленполиамин – ПЭПА (смесь линейных и разветвленных этиленовых и пиперазинсодержащих этиленовых полиаминов от диэтилентриамин и N- аминоэтилпиперазина до соединений с 6–7 атомами азота)	10	124	32	3,67
УП-0633М (дицианэтилдиэтилен-триамин)	19	159	32	19,40

ждения ($^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) определяли по тангенсу угла наклона касательной подъема температуры от точки гелеобразования до точки с максимальной температурой с учетом времени данного периода [9].

Протекание реакции отверждения и формирование трехмерной структуры композиций характеризовали содержанием золь-фракции S и значением коэффициента сшивания γ . Содержание золь-фракции в образцах находили по изменению их массы после экстрагирования ацетоном при кипячении в аппарате Сокслета в течение 6 ч. Коэффициент сшивания γ рассчитывали по формуле [10]:

$$\gamma = (1/S^{0,5} - 1)/(1 - S).$$

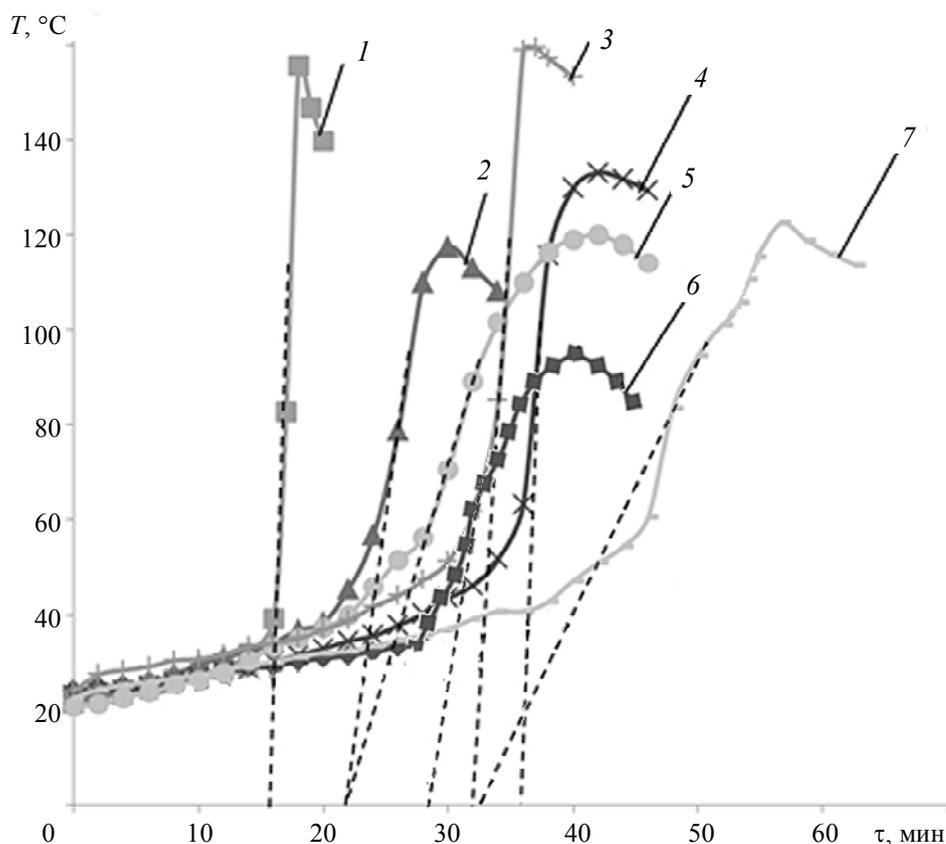
Определение свойств композиций осуществляли после их отверждения по режиму: $20^{\circ}\text{C} \times 24 \text{ ч} + 100^{\circ}\text{C} \times 3 \text{ ч}$ для более полного участия активных групп компонентов в формирующемся полимере [8]. С учетом расширения сфер применения эпоксидных композиций находили их свойства после отверждения в статических и динамических условиях. Основные физико-механические свойства определяли в статических условиях согласно действующим стандартам, вязкоупругие при $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ в динамических условиях с использованием прибора ИПМ-1К [11], разработанного в Институте прикладной физики НАН Беларуси. Метод динамического индентирования, используемый в при-

боре, заключается в нанесении удара посредством жесткого индентора по испытуемому композиту в однократном импульсном режиме [11]. При импульсном нагружении композит проявляет вязкоупругие свойства, которые невозможно оценить при статическом воздействии; кроме того, динамическое нагружение моделирует наиболее жесткие условия, которым может подвергаться композиционный материал в процессе эксплуатации. Вязкоупругие свойства характеризовали с использованием моделей Максвелла и Кельвина–Фойхта. Модель Максвелла в первом приближении описывает релаксацию упругого тела, а модель Кельвина–Фойхта – его ползучесть [12].

Износостойкость композиций оценивали в условиях жесткого газообразного износа потоком песка с размерами частиц 0,5–0,9 мм при скорости 76 м/с согласно ГОСТ 23.201–78 на центробежном ускорителе твердых частиц ЦУК-3 [13] под разными углами атаки абразива: 15° , 30° , 45° , 60° и 90° .

Результаты исследования и их обсуждение

Несмотря на широкое использование новых полиаминных отвердителей, практически отсутствуют данные об их влиянии на протекание экзотермической реакции отверждения при взаимодействии эпоксидных групп смолы с аминными



Зависимость температуры эпоксидного компаунда от времени реакции при отверждении полиаминами различного химического строения: 1 – Ancamine 1638; 2 – CeTePox 1410H; 3 – УП-0633М; 4 – Ancamine 2752; 5 – Epikure F-205; 6 – Polyamine B; 7 – ПЭПА

Таблица 2 – Параметры сшитой структуры, физико-механические свойства и износостойкость эпоксидных композиций, отвержденных полиаминными отвердителями различных производителей

Полиаминный отвердитель	Содержание золь-фракции, %	Коэффициент сшивания, γ	Ударная вязкость, кДж/м ²	Прочность при изгибе, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Относительная деформация при растяжении, %	Прочность при сжатии, МПа	Износ ($\Delta V \cdot 10^3$, см ³) при углах атаки абразива, град				
								15	30	45	60	90
CeTePox 1410H	0,18	22,9	15,0	87	30,0	13,0	146	5,4	12,7	17,4	8,5	2,4
Epikure F-205	0,17	23,5	16,5	84	30,8	12,7	148	2,4	10,7	15,9	6,6	1,0
Ancamine 2752	0,38	15,2	9,2	110	37,6	16,0	150	13,7	28,5	30,5	17,6	12,5
Ancamine 2692	0,33	16,4	9,7	98	36,1	15,0	155	9,4	22,8	24,1	14,0	8,3
Ancamine 2686	0,31	16,9	10,5	96	36,7	15,5	157	7,5	16,1	18,4	12,5	7,0
Polyamine B	0,24	19,4	14,8	91	28,1	13,5	160	6,6	14,7	17,2	10,8	5,7
ПЭПА	0,28	17,9	14,3	92	22,3	13,6	156	7,0	15,4	17,8	11,9	6,1

группами полиаминов. Развиваемая при данной реакции температура влияет [9] на ряд важных технологических параметров (время «жизнеспособности», связанное с протеканием процесса гелеобразования, скорость нарастания температуры в процессе отверждения и т.д.) и эксплуатационные свойства, обусловленные неравномерным распределением формирующейся трехмерной сетки при быстром нарастании температуры реакции.

На рисунке и в табл. 1 представлено влияние современных промышленных полиаминных отвердителей различных производителей на протекание экзотермической реакции отверждения эпоксидных композиций при исходной температуре (20 ± 2 °С). Как видно, максимальная температура экзотермической реакции, скорость изменения температуры в основном периоде отверждения наблюдаются для отвердителей Ancamine и УП-0633М; наименьшая температура экзотермической реакции отверждения развивается при использовании отвердителя Polyamine B. Epikure F-205 и CeTePox 1410H обеспечивают минимальное время начала гелеобразования, а Epikure F-205 также – уменьшение скорости изменения температуры в основном периоде отверждения.

Высокие значения температуры экзотермической реакции и скорости ее изменения в основном периоде отверждения, выделяемого при этом тепла, приводят к неоднородному протеканию процесса формирования трехмерной сетки, ее дефектности [14]. Действительно, наиболее глубокое протекание процесса отверждения согласно данным золь-гель анализа (табл. 2) и максимальная степень сшивания эпоксидных композиций наблюдаются при использовании отвердителей Epikure F-205, CeTePox 1410H и Polyamine B,

обеспечивающих более благоприятные условия процесса отверждения при меньшей скорости изменения температуры в основном периоде. Сравнительно большая скорость изменения температуры экзотермической реакции отверждения в присутствии отвердителей Ancamine приводит к меньшей степени завершенности процесса. Физико-механические свойства, износостойкость эпоксидных композиций согласуются с параметрами сформировавшейся трехмерной структуры.

Известно [15], что при использовании динамических методов исследования сетчатых полимеров модуль упругости характеризует степень превращения функциональных групп и плотность поперечных связей в сетчатом полимере. Согласно данным табл. 2, 3 наблюдается четкая зависимость динамического модуля упругости от коэффициента сшивания эпоксидных композиций. Другие вязкоупругие свойства отвержденных эпоксидных композиций также обусловлены формирующейся трехмерной структурой: с уменьшением степени сшивания уменьшается энергия упругого и возрастает энергия вязкого деформирования (табл. 3). С увеличением доли неупругих деформаций при использовании отвердителей Ancamine возрастают прочность и деформация в момент разрушения при растяжении. Высокие значения энергии упругого деформирования, достигаемые при использовании отвердителей Epikure F-205 и CeTePox 1410H, обеспечивают повышенную износостойкость эпоксидных композитов в условиях интенсивного газоабразивного износа.

Выводы

Установлена зависимость параметров экзотермической реакции отверждения, формирую-

Таблица 3 – Вязкоупругие свойства эпоксидных композиций, отвержденных в присутствии промышленных полиаминов

Полиаминный отвердитель	Динамический модуль упругости $M_d \cdot 10^{-10}$, Па	Тангенс угла механических потерь $\tan \delta$	Энергия деформирования $E_g \cdot 10^3$, Дж	Энергия упругого деформирования $E_y \cdot 10^4$, Дж	Энергия вязкого деформирования $E_v \cdot 10^4$, Дж	Вязкость по модели Кельвина-Фойхта, Н·с	Вязкость по модели Максвелла, Н·с
CeTePox 1410H	1,36	0,097	1,097	5,811	5,159	6,53	665
EpiKure F-205	1,43	0,093	1,114	6,656	4,484	6,63	765
Ancamine 2752	1,27	1,110	1,031	4,916	5,394	6,09	444
Ancamine 2692	1,29	0,111	1,059	5,201	5,389	6,27	444
Ancamine 2686	1,31	0,113	1,064	5,266	5,374	6,37	524
Polyamine B	1,33	0,108	1,085	5,563	5,287	6,46	549
ПЭПА	1,32	0,109	1,072	5,375	5,345	6,42	530

щейся трехмерной структуры, физико-механических и вязкоупругих свойств, износостойкости в условиях интенсивного газоабразивного износа эпоксидных композиций на основе смолы ЭД-20 от типа полиаминных отвердителей. Показано, что наиболее глубокое протекание процесса отверждения и максимальная степень сшивания эпоксидных композиций наблюдаются при использовании отвердителей EpiKure F-205, CeTePox 1410H и Polyamine B, что и обеспечивает высокий комплекс физико-механических, вязкоупругих свойств и износостойкость.

Установлена зависимость динамического модуля упругости, вязкоупругих характеристик от степени сшивания эпоксидных композиций. Показано, что с уменьшением степени сшивания возрастает энергия вязкого и уменьшается энергия упругого деформирования. Высокие значения энергии упругого деформирования способствуют повышению износостойкости эпоксидных композиций в условиях интенсивного газоабразивного износа. С увеличением доли неупругих деформаций при использовании отвердителей Ancamine возрастают прочность и деформация в момент разрушения при растяжении.

Обозначения

ЭД-20 – диановая эпоксидная смола; ПКМ – полимерные композиционные материалы; γ – коэффициент сшивания; ПЭПА – полиэтиленполиамин; η – динамическая вязкость при 25 °С; A – аминное число; H – водородный эквивалент.

Литература

1. Encyclopedia of Polymer Science and Technology / Edited by Herman F. Mark. – Wiley, 2004. – 3005 p.
2. Epoxy polymers: new materials and innovations / Edited by J.R. Pascault and J.J. Williams. – WileyYCH, 2010. – 367 p.
3. Хозин, В.Г. Усиление эпоксидных полимеров / В.Г. Хозин. – Казань: ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.
4. Николайчик, А.В. Новый модификатор эпоксидных диановых смол / А.В. Николайчик, Н.Р. Прокопчук, А.А. Мартинкевич, Э.Т. Крутько // Доклады НАН Беларуси. – 2004. – Т. 48, № 6. – С. 49–53.
5. Николайчик, А.В. Водостойкая эпоксидная композиция. Патент № 8794 от 30.12.2006 г. (С 09 D 163/02, 5/08 Заявка № а 20040019, Афицыйны бюллетень / А.В. Николайчик, Н.Р. Прокопчук, А.А. Мартинкевич, Э.Т. Крутько. – 2006. – № 6. – С. 93.
6. Prokopchuk, N.R. Modification of Epoxy Resins by Polyisocyanates / N.R. Prokopchuk, E.T. Krut'ko, F.V. Morew // Journal of Nature Science and Sustainable Technology. – 2015. – Vol. 9, Issue 1. – P. 90–94.
7. Бобылев, В.А. Отвердители эпоксидных смол / В.А. Бобылев // Композитный мир. – 2006. – № 4. – С. 20–24.
8. Еселев, А.Д. Отвердители для клеев на основе эпоксидных смол / А.Д. Еселев, В.А. Бобылев // Клеи. Герметики. Технологии. – 2005. – № 4. – С. 2–8.
9. Полоз, А.Ю. Особенности экзотермической реакции отверждения износостойких эпоксидных композиций полиаминами / А.Ю. Полоз, С.Г. Липицкий, С.Н. Куценко, Ю.Р. Эбич, Е.А. Иванова // Вопросы химии и хим. технологии. – 2013. – № 6. – С. 61–65.
10. Новаков, И.А. Исследование влияния полисульфидных олигомеров в составе композиций на основе олигоакрилатов на процесс структурообразования и свойства материалов / И.А. Новаков, А.Е. Чалых, А.В. Нистратов, В.И. Фролова, Р.Р. Хасбиуллин, В.В. Климов // Пластические массы. – 2011. – № 6. – С. 18–22.
11. Крень, А.П. Определение вязкоупругих параметров резин методом динамического индентирования с использованием нелинейной модели деформирования / А.П. Крень, В.А. Рудницкий, И.Г. Дейкун // Каучук и резина. – 2004. – № 6. – С. 19–23.
12. Уорд, И. Механические свойства твердых полимеров / И. Уорд. – М.: Химия, 1975. – 350 с.
13. ГОСТ 23.211–78. Обеспечение износостойкости изделий. Метод испытания материалов и покрытий на газоабразивное изнашивание с помощью центробежного ускорителя. – М.: Изд-во стандартов, 1978. – 10 с.
14. Волков, А.С. Изучение влияния эпоксиноволачного олигомера на процесс отверждения эпоксиаминовой композиции / А.С. Волков, С.В. Зюкин, И.Ю. Горбунова, М.Л. Кербер // Пластические массы. – 2008. – № 8. – С. 10–13.
15. Волков, А.С. Изучение процесса отверждения связующего на основе бифункционального эпоксидного олигомера в смеси с тетра- и полиглицидиловыми модификаторами различными методами / А.С. Волков, И.А. Крючков, С.И. Казаков, И.Ю. Горбунова, М.Л. Кербер // Пластические массы. – 2008. – № 10. – С. 7–10.

Poloz A. Yu., Ebich Yu. R., Dolinskaya R. M., Mozgalev V. V., and Prokopchuk N. R. **Polyamine hardeners of epoxy compositions comparative evaluation.**

Polyamine epoxy hardeners of the world leading makers were tested in compositions based on ED-20 epoxy resin. Thermometry,

sol-gel analysis, dynamic indentation, dynamic gas-abrasive determination and standard physical-mechanical assay methods were used. High value and quick rise of the exothermic curing reaction temperature result not only in decrease of the gelation time but lead to defective three-dimensional grid formation. Epikure F-205, CeTePox 1410H and Polyamine B hardeners provide maximum curing of the epoxy compositions that cause high physical-mechanical, viscoelastic properties and durability. Dependence of dynamic modulus of elasticity and other viscoelastic characteristics on the epoxy compositions crosslinking has been determined. The lower the crosslink density the higher the viscous deformation energy the lower the elastic deformation energy, which is typical for the Ancamine hardener.

Keywords: epoxy compositions, polyamine hardeners, exothermic reaction, degree of crosslinking, physical-mechanical, viscoelastic properties, wear resistance.

Поступила в редакцию 23.02.2016.

© А. Ю. Полоз, Ю. Р. Эбич, Р. М. Долинская, В. В. Мозгалев, Н. Р. Прокопчук, 2016.