

DOI: 10.12737/article_59a93b08526561.66347013

Низина Т.А., д-р техн. наук, проф.,
Артамонов Д.А., аспирант,
Низин Д.Р., аспирант,
Андронычев Д.О., аспирант,
Попова А.И., магистрант

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва

ВЛИЯНИЕ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ НА ТЕХНОЛОГИЧНОСТЬ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ*

nizinata@yandex.ru

В настоящее время полимерные покрытия на основе эпоксидных связующих находят все более широкое применение для защиты строительных изделий и конструкций от действия агрессивных факторов. При этом снижение вязкости эпоксидных составов и экзотермичности процесса их отверждения без существенной потери механических характеристик являются актуальными задачами, решение которых позволяет улучшить технологичность наносимых покрытий. В ходе исследования установлено, что наименьшая экзотермичность процесса отверждения для составов на основе эпоксидных смол ЭД-20, Этал-370 и Этал-247 наблюдается при использовании отвердителей Этал-45М и Этал-1440Н. При замене данных отвердителей на Этал-1460 и ПЭПА происходит повышение разогрева смесей в 5,6–7,1 раз, а также существенное снижение жизнеспособности смесей (до 15–31 минут). Проведена оценка прочностных и деформативных характеристик эпоксидных полимеров в зависимости от вида смолы и отверждающей системы.

Ключевые слова: полимерные композиты, эпоксидные связующие, отвердители, экзотермичность, жизнеспособность, механическая прочность.

Введение. В настоящее время нанесение изоляционных покрытий на основе полимерных материалов представляет собой широко распространенный способ поверхностной защиты различных изделий и конструкций от воздействия разнообразных сред, а также для повышения их эксплуатационного ресурса при ремонтно-восстановительных работах или реконструкции [1–5]. Использование эпоксидных смол в качестве основных компонентов рассматриваемых покрытий объясняется комплексом физико-механических характеристик, а том числе высокой адгезией к большинству известных материалов, низкими усадочными деформациями и способностью отверждаться в широком диапазоне температур [6–9].

Эпоксидные группы обладают высокой химической активностью, что позволяет использовать в качестве отвердителей эпоксидных смол достаточно широкий спектр органических и неорганических соединений. Наибольшее распространение получили алифатические ди- и полиамины, в том числе диэтилентриамин (ДЭТА), триэтилентетрамин (ТЭТА), тетраэтиленпентамин (ТЭПА), полиэтиленполиамин (ПЭПА) отвердитель № 1 (50%-ный раствор гексаметилендиамина в этиловом спирте) и т.д. [10, 11]. Одним из достоинств, обуславливающих широкое применение отвердителей аминного типа, является то, что реакция эпоксидной смолы с ними

протекает достаточно быстро уже при комнатной температуре.

Характер протекания процесса отверждения эпоксидных композитов зависит от ряда факторов: реакционной способности, количественного соотношения и теплопроводности смешиваемых компонентов, начальной температуры и др. [12–14]. Известно [15–17], что реакция взаимодействия между эпоксидной смолой и отвердителем может сопровождаться разогревом смеси свыше 200 °С, что, как правило, сопровождается снижением качества полимера, развитием высоких внутренних напряжений, образованием дефектов в структуре полимерной матрицы. Поэтому снижение температуры экзотермического процесса без существенной потери свойств формируемых полимеров и покрытий на их основе, несомненно, можно отнести к актуальному направлению совершенствования полимерных составов.

Основная часть. В исследовании при изготовлении полимерных составов использовалась эпоксидная смола ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), являющаяся одной из наиболее распространенной в строительной отрасли. Однако она обладает достаточно высокой вязкостью, что приводит к необходимости применения технологических решений, позволяющих повысить подвижность связующих на ее основе.

Известно [10], что идеальным разбавителем для вязких систем является отвердитель,

представляющий собой высокоподвижную жидкость. Многие алифатические ди- и полиамины обладают достаточно низкой вязкостью, однако их рекомендуемого содержания (стехиометрическое, определяемое по отношению к эпоксидным группам) достаточно часто недостаточно для достижения требуемой степени разбавления системы. В подобных случаях достижение требуемой подвижности возможно за счет введения в состав эпоксидных связующих растворителей и разбавителей, а также использования более низковязких смол.

В данной работе снижение вязкости полимерных связующих достигалось за счет использования модифицированных эпоксидных смол Этал-247 и Этал-370 производства АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ», обладающих более низкой вязкостью по сравнению с ЭД-20.

Смола Этал-247 представляет собой низковязкую модифицированную эпоксидную смолу (вязкость в 20–22 раза ниже, чем у ЭД-20). Массовая доля эпоксидных групп – не менее 21,4–22,8 %. Используется в качестве смоляной части связующих для производства стеклопластиковых труб и других изделий, получаемых пропиткой или намоткой и применяемых в контакте с горячей водой, щелочами любых концентраций, горячими растворами солей, кислот (кроме окислителей), а также в качестве смоляной части составов для склеивания полярных материалов, изготовления антикоррозионных покрытий, заливки, пропитки и капсулирования электротехнических изделий.

Смола Этал-370 представляет собой низковязкую модифицированную эпоксидную диановую смолу, содержащую активный разбавитель. Массовая доля эпоксидных групп – не менее 21,5 %; обладает вязкостью в 4,5–5 раз ниже, чем эпоксидная смола ЭД-20. Рекомендована производителем для изготовления покрытий, стеклопластиковых и углепластиковых изделий, герметизации и изоляции в электротехнике.

В качестве отвердителей использовались современные марки Этал-1440Н, Этал-1460 и Этал-45М производства АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ». Данные отвердители относятся к аминному типу, нетоксичны и предназначены для холодного отверждения.

Отвердитель Этал-1440Н рекомендован для отверждения эпоксидных смол и компаундов при температуре не ниже +5 °С, имеющих повышенные требования по теплостойкости. Не содержит летучие вещества и метафенилендиамин, рекомендуется для изготовления компаундов, устойчивых к перепадам температур от -40 до +150 °С.

Отвердитель Этал-1460 предназначен для отверждения эпоксидных смол при температуре

от 0 до +40 °С при любой влажности и под водой. По данным производителя, данный отвердитель обеспечивает высокую адгезию и рекомендуется для изготовления антикоррозионных покрытий, стойких к воздействию воды, кислот и щелочей.

Отвердитель Этал-45М, представляющий собой аддукт олигоэфиркарбоната со смесью алифатических и ароматических аминов в присутствии салициловой кислоты, рекомендован для отверждения эпоксидных смол при температуре от -7 до +45 °С в условиях любой влажности.

Жизнеспособность полимерной смеси, пиковая температура процесса отверждения и время ее достижения являются важными технологическими характеристиками, влияющими на эффективность наносимых покрытий. Исследование экзотермичности процесса отверждения полимеров осуществлялось с помощью мультиметра марки Mastech M838. Значения температуры фиксировались с шагом 1 мин. Кинетические кривые изменения температуры эпоксидных составов в процессе отверждения в зависимости от вида отвердителя (Этал-1440Н, Этал-1460 и Этал-45М) представлены, соответственно, на рис. 1–3.

Из анализа представленных данных видно (рис. 1), что для составов на основе смол ЭД-20 и Этал-247, отверждаемых Этал-1440Н, наблюдается практически линейный рост температуры смеси в интервале от 30 до 170 минут после отверждения. Прирост температуры для состава Этал-370+Этал-1440Н на временном интервале до 110 минут также подчиняется линейной зависимости с последующим нарастанием скорости разогрева смеси. Максимальный прирост температуры для составов, отверждаемых Этал-1440Н, составляет от 20 до 32 °С, повышаясь в ряду смол Этал-247, ЭД-20, Этал-370. Максимальная температура для всех исследуемых составов данной группы (рис. 1) достигается в интервале 165–175 минут после начала процесса отверждения.

Установлено (рис. 2), что марка используемой эпоксидной смолы практически не оказывает влияния на процесс набора температуры смесей на основе отвердителя Этал-45М на начальном этапе. Кривые изменения температуры на временном интервале от 0 до 70 минут подобны; прирост показателя составляет всего 20 °С. Дальнейший процесс отверждения характеризуется незначительным изменением температуры для состава Этал-247+Этал-45М, а также ее дополнительным приростом на 11 и 17 °С для, соответственно, полимеров на основе смол ЭД-20 и Этал-370. Максимальный разогрев данных смесей варьируется в интервале от 95 до 125 минут исследуемого временного интервала.

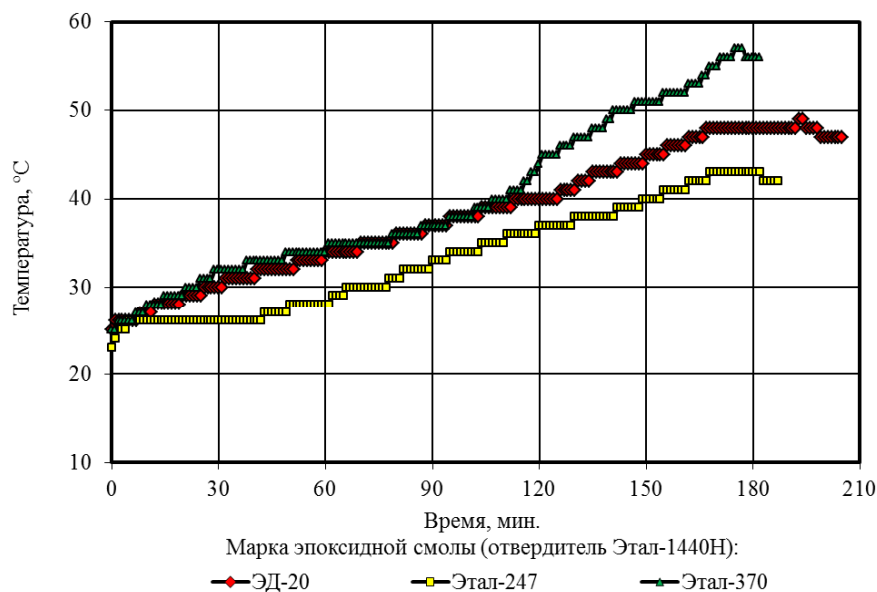


Рис. 1. Кинетические кривые изменения температуры составов эпоксидных связующих в процессе отверждения (отвердитель Этал-1440Н)

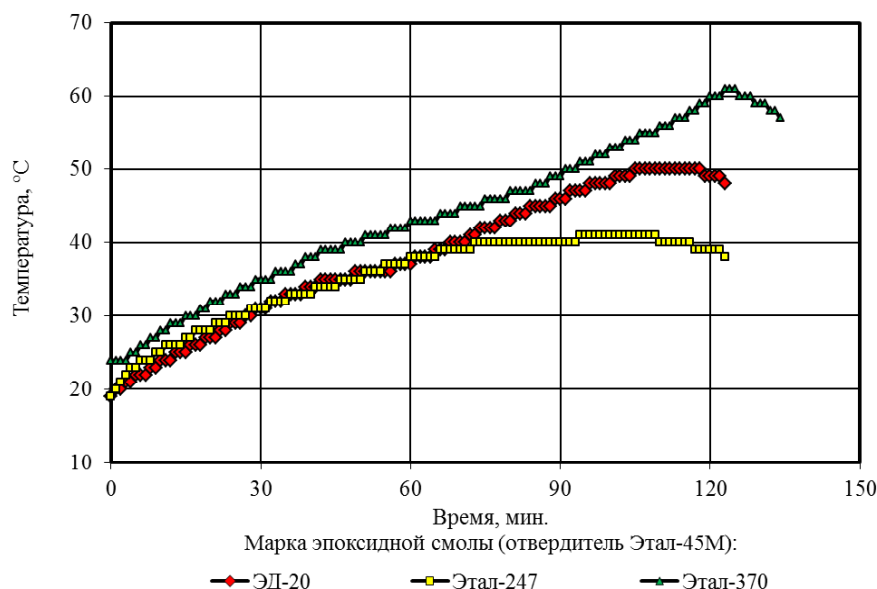


Рис. 2. Кинетические кривые изменения температуры составов эпоксидных связующих в процессе отверждения (отвердитель Этал-45М)

Кривые изменения температуры составов, отверждаемых Этал-1460, характеризуются (рис. 3) плавным разогревом смесей в течение первых 15 минут при использовании смолы ЭД-20 и 20–22 минут – смол Этал-247 и Этал-370 с последующей резкой активизацией экзотермической реакции, приводящей к дополнительному разогреву смеси от 120 до 140 °С. Подобный лавинообразный разогрев не позволяет отверждать эпоксидные смолы отвердителем Этал-1440Н в больших объемах (как правило, не более 1 кг), что существенно ухудшает технологичность его использования. Время достижения максимальной температуры смесей при использовании данного отвердителя составляет от 20 до 32 минут.

По результатам оценки жизнеспособности, определяемой как период времени, в течение которого смола из текучего, жидкого состояния переходит в желатинообразное состояние, установлено (рис. 4), что наибольшие показатели, составляющие не менее 110 минут, зафиксированы для составов, отверждаемых Этал-1440Н, а также связующего Этал-247+Этал-45М. Смеси на основе отвердителя Этал-1460 близки по своей жизнеспособности к составам, отверждаемым ПЭПА; данный показатель для указанных полимеров варьируется в интервале от 15 до 31 минуты.

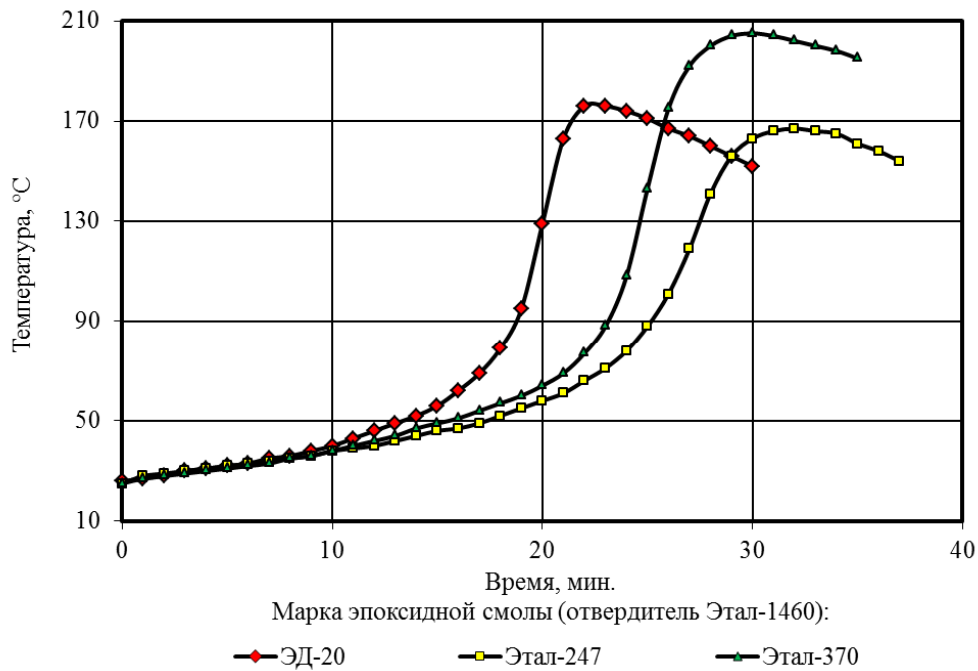


Рис. 3. Кинетические кривые изменения температуры составов эпоксидных связующих в процессе отверждения (отвердитель Этал-1460)

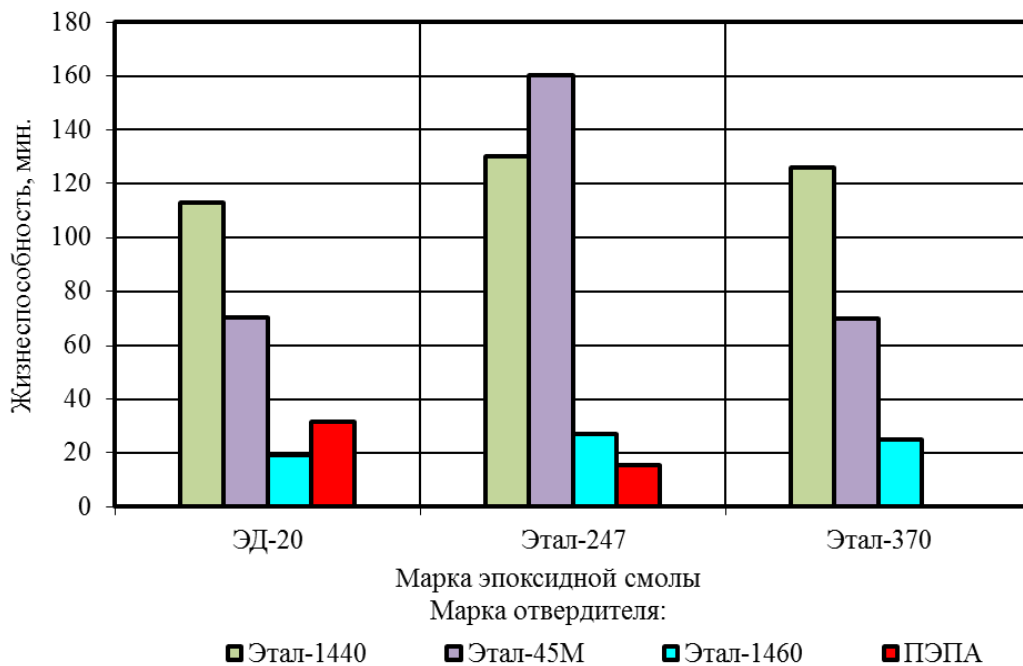


Рис. 4. Изменение жизнеспособности эпоксидных связующих в зависимости от вида смолы и отвердителя

Значения упруго-прочностных показателей при растяжении эпоксидных полимеров приведены в таблице 1. Установлено, что наиболее высокие значения прочности при растяжении для эпоксидного полимера на основе смолы ЭД-20 получены при использовании отвердителя Этал-45М. Для составов на основе смол ЭД-20 или Этал-370, отверждаемых Этал-1440Н, зафиксированы прочностные характеристики в интервале 52–55 МПа, сопоставимые с показателями, получаемыми для полимеров, отверждаемых ПЭПА.

При этом относительное удлинение по сравнению с контрольным составом (ЭД-20+ПЭПА) при использовании отвердителя Этал-1440Н для указанных выше составов повышается на 55–76 %. Наибольшим относительным удлинением при максимальной нагрузке, составляющим 11,05 %, обладает состав Этал-370+Этал-1440Н. Замена отвердителя Этал-1440Н на Этал-45М или Этал-1460 приводит к снижению деформативности полимеров на основе смолы Этал-370 в 1,6–1,7 раза.

Таблица 1

Предел прочности эпоксидных полимеров в зависимости от вида смолы и отвердителя (МПа)

Марка эпоксидной смолы	Марка отвердителя			
	Этал-1440Н	Этал-45М	Этал-1460	ПЭПА
Предел прочности при растяжении, МПа				
ЭД-20	52,86	59,28	47,16	52,34
Этал-247	40,81	36,28	44,26	53,16
Этал-370	54,70	37,34	33,70	-
Относительное удлинение при максимальной нагрузке, %				
ЭД-20	9,77	8,62	8,18	6,29
Этал-247	8,60	7,61	8,37	7,64
Этал-370	11,05	6,68	6,37	-

Выводы. Проведенный анализ показал, что наибольшее влияние на процесс отверждения оказывает вид отвердителя, в разы меняющий скорость и экзотермичность реакции. Установлено, что наиболее плавно процесс отверждения протекает при использовании отвердителей Этал-45М и Этал-1440Н. Разогрев смесей для данных отвердителей достигает 20–37 °С, что в 5,6–7,1 раз ниже аналогичных значений, достигаемых при отверждении эпоксидных смол Этал-1460.

Жизнеспособность составов, отверждаемых Этал-1440Н, составляет от 1,9 до 2,2 часа; смесей на основе Этал-45М – от 1,2 до 2,7 часа, что подтверждает перспективность применения данных видов отвердителей. Низкая жизнеспособность составов, отверждаемых Этал-1460 и ПЭПА, объясняется высокой скоростью взаимодействия эпоксидных групп с аминогруппами данных отвердителей, протекающей по механизму поликонденсации. По результатам проведенных исследований установлено, что наиболее перспективными с точки зрения повышения технологических показателей эпоксидных полимеров, используемых в качестве защитных покрытий бетонных элементов строительных конструкций, являются смеси на основе отвердителей Этал-45М и Этал-1440Н.

**Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-01008.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. 2-е изд. СПб.: Научные основы и технологии. 2010. 822 с.
2. Низина Т. А. Защитно-декоративные покрытия на основе эпоксидных и акриловых связующих. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2007. 258 с.
3. Селяев В.П., Баженов Ю.М., Соколова Ю.А., Цыганов В.В., Низина Т.А. Полимерные

покрытия для бетонных и железобетонных конструкций. Саранск: Изд-во СВМО, 2010. 224 с.

4. Mohamed A. Samaha, Mohamed Gad-el-Hak. Polymeric Slippery Coatings: Nature and Applications // *Polymers*. 2014. №6 (5). Access mode: <http://www.mdpi.com/2073-4360/6/5/1266/htm>

5. Kang Seok Lee, Bang Yeon Lee, Soo Yeon Seo. A Seismic Strengthening Technique for Reinforced Concrete Columns Using Sprayed FRP // *Polymers*. 2016. №8(4). Access mode: <http://www.mdpi.com/2073-4360/8/4/107/htm>

6. Чернин И.З., Смахов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982. 232 с.

7. Хозин В. Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: Дом печати, 2004. 446 с.

8. Селяев В.П., Иващенко Ю.Г., Низина Т.А. Полимербетоны: монография. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2016. 284 с.

9. Лапицкая Т.В., Лапицкий В.А. Эпоксидные материалы // *Композитный мир*. 2006. №7. С. 16–17

10. Бобылев В.А. Отвердители эпоксидных смол // *Композитный мир*. 2006. №4. С. 20–24.

11. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. Тель-Авив, Аркадия пресс Лтд, 1995. 370 с.

12. Говарикер В.Р., Висванатхан Н.В., Шридхар Дж. Полимеры: научное издание. М.: Наука, 1990. 396 с.

13. Полимерные композиционные материалы. Свойства. Структура. Технологии. Под ред. А.А. Берлина. СПб.: Профессия, 2009. 560 с.

14. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технологии. М.: Изд-во Интеллект, 2009. 352 с.

15. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. Пер. с англ. Москва, Энергия, 1973. 416 с.

16. Селяев В.П., Низин Д.Р., Низина Т.А., Фомин Н.Е., Юдин В.А., Чернов А.Н. Влияние

вида отвердителя на вязкость, жизнеспособность и экзотермичность составов эпоксидных связующих // Известия ВУЗов. Строительство, 2016. № 6. С. 47–57.

17. Низина Т.А., Морозов М.А., Низин Д.Р., Чернов А.Н. Экзотермичность наполненных эпоксидных композитов // Региональная архитектура и строительство. 2016. №3. С. 68–76.

Nizina T.A., Artamonov D.A., Nizin D.R., Andronichev D.O., Popova A.Y.
INFLUENCE OF HARDENERS ON THE PROCESSABILITY OF EPOXY BINDERS AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMERS BASED ON THEIR BASIS

At the present time polymer coatings based on epoxy binders are increasingly used to protect construction products and structures from the effects of aggressive factors. At the same time, the decrease in the viscosity of epoxy compositions and the exothermicity of the process of their hardening without significant loss of mechanical characteristics are urgent problems, the solution of which allows improving the processability of applied coatings. The study found that the lowest exothermicity of the hardening for compositions based on epoxy resins ED-20, Etal-370 and Etal-247 is observed when using hardeners Etal-45M and Etal-1440H. When these hardeners are replaced with Etal-1460 and PEPA, the mixture warms up 5.6–7.1 times, and the viability of the mixtures decreases significantly (up to 15–31 minutes). The strength and deformation characteristics of epoxy polymers are evaluated depending on the type of resin and hardener.

Keywords: *polymer composites, epoxy binders, hardeners, exothermicity, viability, mechanical strength.*

Низина Татьяна Анатольевна, доктор технических наук, профессор кафедры строительных конструкций. Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва. Адрес: Россия, 430005, г. Саранск, ул. Советская, д. 24. E-mail: nizinata@yandex.ru

Артамонов Денис Александрович, аспирант кафедры строительных конструкций. Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва. Адрес: Россия, 430005, г. Саранск, ул. Советская, д. 24. E-mail: denartam@gmail.com

Низин Дмитрий Рудольфович, аспирант кафедры строительных конструкций. Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва. Адрес: Россия, 430005, г. Саранск, ул. Советская, д. 24. E-mail: nizindi@yandex.ru

Андроньчев Даниил Олегович, аспирант кафедры строительных конструкций. Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва. Адрес: Россия, 430005, г. Саранск, ул. Советская, д. 24. E-mail: andronuchevd@mail.ru

Попова Анастасия Ивановна, магистрант кафедры строительных конструкций. Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва. Адрес: Россия, 430005, г. Саранск, ул. Советская, д. 24. E-mail: popova_nastya2013@mail.ru