

УДК 544.163; 544.164

ВПЛИВ ПРИРОДИ ЗАТВЕРДЖУВАЧА НА ПРОЦЕС ТВЕРДІННЯ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ

Г. Мартинюк

*Рівненський державний гуманітарний університет,
бул. Остафова, 31, 33000 Рівне, Україна
e-mail: galmart@ukr.net*

Досліджено кінетику тепловиділення в ході твердіння епоксидної смоли УП-655 та вплив аміних затверджувачів (діетилентріамін, тріетилентетраамін, поліетиленполіамін) на цей процес. З'ясовано, що введення затверджувачів різного типу до складу епоксидних полімерних композицій чинить різний за характером вплив як на кінетику твердіння композицій, так і на термодинамічні характеристики процесу.

Ключові слова: кінетика тепловиділення, амініні затверджувачі, епоксидний олігомер УП-655, полімерний композит.

Епоксидні полімери мають унікальні адгезивні, механічні, електричні й інші властивості, які в багатьох випадках роблять їх незамінними у виготовленні клеїв, лакофарбових покриттів, компаундів і армованих пластиків та електропровідних композицій [1–3]. Вони є основою для створення перспективних промислових полімерних матеріалів, зокрема, композитів на їхній основі, тому закономірності формування епоксидних полімерів є об'єктом усебічного вивчення [1–6].

Основна властивість епоксидних смол – їхня здатність до швидкого переходу з рідкого (або термопластичного) стану в пружно-твердий термореактивний. Перетворення відбувається в разі введення хімічно активних сполук, які називають затверджувачами. Як затверджувачі використовують аліфатичні або ароматичні аміни та їхні похідні, ди- і полікарбоніві кислоти та їхні ангідриди, феноло- й аміноформальдегідні олігомери кислотного та основного типу [7, 8]. Залежно від типу вихідних олігомерів і затверджувачів твердіння проводять за низьких (18–25 °С) або високих (50–200 °С) температур, застосовуючи затверджувачі холодного і гарячого твердіння, що зумовлюють тривимірну полімеризацію епоксидних смол без нагрівання або з нагріванням відповідно [7–9].

Сьогодні як затверджувачі широко використовують різноманітні аміни – діетилентріамін (ДЕТА), тріетилентетраамін (ТЕТА), поліетиленполіамін (ПЕПА), які сумісні з епоксидними олігомерами в широкому діапазоні концентрацій, збільшують тривалість життя композитів, мають низький екзотермічний ефект твердіння [9]. Ці затверджувачі мають різну реакційну здатність, а також можуть утворювати епоксидні полімерні композити з цінними фізико-хімічними властивостями, що розширює галузі їхнього застосування.

Таблиця 2

Фізико-хімічні характеристики епоксидної смоли та затверджувачів

Характеристики	Епоксидний олігомер УП-655	Затверджувач		
		ПЕПА	ДЕТА	ТЕТА
Молекулярна маса	371	230-250	103,2	146,24
Вміст епоксидних груп, %	23			
Епоксидне число	22,85			
Густина, ρ , г/см ³	1,138	1,05	0,980	0,98
В'язкість, η , Па·с	250-350	0,9	0,7	0,47
Вага в еквівалентах активного водню, г/екв		19,5-22,0	21	24

Важливим аналітичним методом вивчення механізму затвердіння епоксидних олігомерів залежно від природи і вмісту затверджувача є диференційно-термічний аналіз (ДТА) [10–12]. Суть методу ДТА полягає в вимірюванні теплових ефектів, які супроводжують той чи інший фізичний або хімічний процес залежно від температури. Експериментальне вирішення цього питання – у нагріванні зразка й еталона з постійною швидкістю і визначення їхнього температурного градієнта залежно від температури.

Для виготовлення зразків з різним вмістом затверджувачів (6–20 %) наважки ПЕПА, ДЕТА і ТЕТА за інтенсивного перемішування додавали до 0,8 г епоксидної смоли УП-655, витримували 5 хв під дією ультразвуку. Маса зразка не перевищувала 1,0 г. Кінетику тепловиділення досліджували за допомогою дериватографа Q-1500Д (Угорщина) в інтервалі температур 298–545 К (25–275 °С), у якому відбувається затвердіння більшості епоксидних композицій [7, 8], згідно з методикою, описаною в [10, 11].

Для розрахунку констант швидкості реакції затвердіння використовували початкові ділянки ДТА-кривих. Використання методу ДТА для оцінки теплових ефектів ґрунтується на тому, що площа, обмежена ДТА-кривою, пропорційна до теплоти, що виділяється в досліджуваному зразку:

$$Q = KS,$$

де K – тепла стала приладу, Дж/од. площі; Q – кількість теплоти, Дж; S – площа, обмежена ДТА-кривою, м².

Процес формування й властивості епоксидних композитів визначені кінетичними параметрами їхнього затвердіння, типом затверджувача і його вмістом у композиції. На рис.1, *a–в* зображено ДТА-криві, отримані в процесі затвердіння досліджуваних систем епоксидна смола–затверджувач (ПЕПА, ТЕТА, ДЕТА) за різного вмісту затверджувачів.

На отриманих ДТА кривих чітко фіксується екзотермічний максимум в інтервалі температур 97–102 °С, його висота залежить від вмісту затверджувача. У всіх випадках збільшення вмісту затверджувача приводить до зростання швидкості тепловиділення і кількості теплоти, що виділилась. Положення екзотермічного максимуму в цьому разі зміщується в ділянку вищих температур. Форма ДТА-кривих, отриманих за наявності різних затверджувачів, дещо відрізняється (див. рис. 1). Зокрема, простежується зниження екзотермічності процесу в ряду ПЕПА–ТЕТА–ДЕТА, у цьому випадку фіксують зміщення максимуму тепловиділення в ділянку нижчих температур. Як бачимо з рис. 1, б наявність ТЕТА не зумовлює суттєвих змін у формі ДТА-кривих порівняно з затверджувачем ПЕПА. Екзотермічний максимум незначно зміщений у ділянку високих температур і розміщений нижче максимуму, характерного для композицій, що містять затверджувач ПЕПА.

На підставі отриманих даних розраховували теплоти реакцій затвердіння композиції та кінетичні константи швидкості тепловиділення (табл. 3).

Наші дослідження засвідчили, що введення ДЕТА до складу епоксидного композита приводить до зменшення теплового ефекту затвердіння порівняно з ПЕПА і ТЕТА, можливо внаслідок меншої кількості аміногруп [9] та їхньої невеликої реакційної здатності. Опрацювання одержаних результатів дало змогу з'ясувати, що за наявності ТЕТА тепловий ефект й ентальпія реакції також знижуються, хоча ця тенденція менш виражена порівняно з ДЕТА затверджувачем.

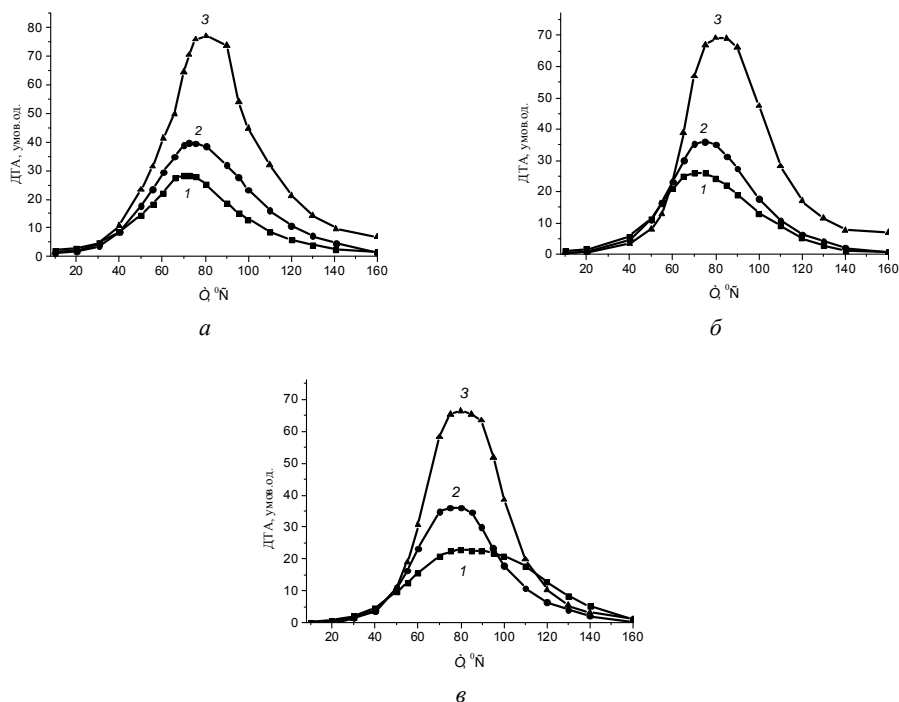


Рис. 1. ДТА-криві процесу затвердіння епоксидно-амінної композиції під дією різних затверджувачів: а – ПЕПА; б – ТЕТА; в – ДЕТА за їхнього вмісту 8 (1), 10 (2), 16 % (3).

Можна припустити, що за великих вмістів ПЕПА, окрім реакції епоксид–амін, паралельно можуть відбуватись реакції, пов'язані із взаємодією затверджувача з функціональними групами, які утворюються в процесі затвердіння. Наявність такої взаємодії різко збільшує ступінь зшивання полімеру й обмежує рухливість фрагментів полімерного ланцюга [12] і це приводить до зменшення константи швидкості затвердіння та зростання ефективної енергії активації затвердіння E_a (див. табл. 3). З підвищенням вмісту затверджувача (понад 18 % мас.) ПЕПА може бути прискорювачем процесу затвердіння, про що свідчить зростання константи швидкості процесу.

Як бачимо з даних табл. 3, зростання вмісту ПЕПА спричиняє збільшення теплового ефекту затвердіння. Порівняння отриманих значень теплових ефектів з теоретично розрахованими для реакції епоксид–амін ($\Delta H = 96\text{--}105$ кДж/моль [8, 9]) доводить, що за вмісту ПЕПА до 10 % значення теплового ефекту взаємодії епоксидного олігомера з затверджувачем нижче від теоретичного і становить 30–46 кДж/моль епоксидних груп. Водночас, надлишок ПЕПА приводить до підвищення ΔH затвердіння до 147 кДж/моль.

Таблиця 3

Кінетичні і термодинамічні параметри затвердіння епоксидно-амінної композиції на основі УП-655 у разі різного вмісту затверджувачів за температури 343 К (70 °С)

Затверджувач	W, %	$K \cdot 10^{-2}, \text{с}^{-1}$	E_a , кДж/моль	ΔH , кДж/моль. е.г.
ДЕТА	6	5,06	69,24	36,07
	8	5,87	66,12	45,87
	10	6,02	64,22	56,75
	12	6,07	68,98	59,12
	14	6,23	65,12	65,98
	16	6,21	72,45	53,87
	18	7,05	77,12	45,97
	20	7,23	78,25	37,97
ТЕТА	6	5,45	54,67	35,98
	8	5,87	52,67	47,98
	10	6,02	50,18	54,54
	12	6,24	62,12	67,12
	14	6,28	66,16	66,98
	16	6,83	70,18	61,09
	18	7,87	72,56	55,65
	20	8,23	73,16	53,33
ПЕПА	6	7,03	75,45	30,64
	8	7,48	73,41	39,81
	10	7,52	71,81	46,50
	12	7,09	77,56	60,13
	14	7,14	83,44	78,19
	16	5,73	86,22	114,59
	18	6,50	88,69	126,78
	20	7,81	95,57	147,11

На графіку залежності ентальпії тепловиділення (ΔH) від вмісту ПЕПА (рис. 2) можна виділити дві прямолінійні ділянки, які відповідають вмісту затверджувача 6–12 % та 12–20 %. За вмісту затверджувача в інтервалі 12–14 % відбувається зміна нахилу отриманої залежності в точці, що, очевидно, відповідає вмісту затверджувача, близькому до стехіометричного [11].

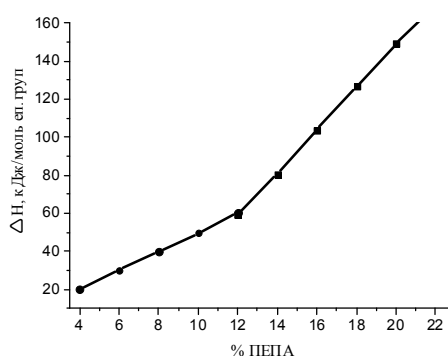


Рис. 2. Залежність мольної ентальпії затвердіння епоксидного олігомеру УП-655 від вмісту затверджувача ПЕПА.

На підставі вивчення впливу природи і вмісту аміних затверджувачів на процес тепловиділення в разі затвердіння епоксидної смоли УП-655 визначено, що оптимальним затверджувачем цієї епоксидної смоли, порівняно з ДЕТА і ТЕТА, є поліетиленполіамін за вмісту 12–14 мас. %.

Автор висловлює подяку доц. В. П. Закордонському за допомогу в проведенні досліджень.

1. Мамуня С. П., Юрженко М. В., Лебедев С. В. та ін. Електроактивні полімерні матеріали. К.: Альфа Реклама, 2013.
2. Закордонський В., Аксіментьєва О., Мартинюк Г., Крупак А. Синтез та фізико-хімічні властивості епоксидно-поліанілінових композитів // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. 2008. Вип. 49. Ч. 2. С. 118–125.
3. Братичак М. М., Кутень О. І., Гагін М. Б. Формування зшитих структур на основі епоксиолімерних композицій // Укр. хім. журн. 2005. Т. 71. № 6. С. 124–127.
4. Суменкова О. Д., Осипчик В. С., Лебедева Е. Д. и др. Композиционные материалы на основе эпоксидианового олигомера // Пласт. массы. 2003. № 1. С. 23–25.
5. Мартинюк Г., Закордонський В., Мартинюк І., Скорейко Н. Вплив природи отверджувача на процес отвердіння епоксидних композитів // “Львівські хімічні читання–2015”: Тези XV наук. конференції, Львів, 24–27 травня 2015. С. Ф38.
6. Савчук П. П., Косторнов А. Г., Кашицький В. П. Вплив технологічних параметрів на властивості епоксидних композиційних матеріалів // Вісник Прикарпат. ун-ту. Сер. хім. 2008. Вип. 6. С. 56–64.
7. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973.
8. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л.: Госхимиздат, 1962.

9. *Мошинский Л.*, Эпоксидные смолы и отвердители. Тель-Авив: Аркадия пресс ЛТД, 1995.
10. *Borchardt H. J., Daniels F.* The application of differential thermal analysis to the study of reaction kinetics // *J. Amer. Chem. Soc.* 1957. Vol. 79. P. 40–60.
11. *Zakordonskiy V. P., Hnatyshin S. Y., Soltys M. M.* Thermal Degradation of Epoxy Polymers. Method of the Evaluation of Kinetic Parameters on the Base of Thermogravimetric Data // *Polish J. Chem.* 1998. Vol. 72. P. 2610–2620.
12. *Закордонский В. П., Аксиментьева Е. И., Мартинюк Г. В.* Влияние содержания отвердителя на процесс тепловыделения при отверждении эпоксидно-аминных композиций // *Вестн. Львов. ун-та. Сер. хим.* 1989. Вып. 30. С. 52–53.

EFFECT OF HARDENER NATURE ON THE PROCESS OF CURING THE EPOXY COMPOSITES

G. Martyniuk

*State Humanitarian University of Rivne,
Ostafova Str., 31, 33000 Rivne, Ukraine
e-mail: galmart@ukr.net*

Epoxy polymers are characterized by unique adhesive, mechanical, electrical and other properties. They are the basis for promising industrial polymeric materials, particularly composites, because the laws of their formation are the subject of a comprehensive study. In the paper is studied the kinetics of heat evolution during the process of curing of epoxy resin UP-655 and the influence of amine hardeners (diethylenetriamine, triethylenetetramine, polyethylene polyamine) on this process. Investigation of the kinetics of heat evolution depending on the nature and content of hardener was performed by differential–thermal analysis (DTA) with derivatograph Q-1500D in the temperature range of 298–545 K. Based on the obtained data it was calculated the quantity of heat in the processes of curing of compositions and reaction kinetic rate constants.

The introduction of various types of hardeners in the epoxy polymer compositions has a different effect on both the kinetics of curing of compositions and the thermodynamic characteristics of the process. In particular, a decrease in the exothermic character of process is observed in series of PEPA–TETA–DETA. There is a shift of maximum of heat evolution toward lower temperatures. Based on the study of the influence of nature and the content of amine hardeners in the process of heat curing of epoxy resin UP-655 was found that the optimal hardeners for this epoxy resin is polyethylene polyamine in its content of 12–14 wt.%.

Key words: kinetics of heat release, amine hardeners, epoxy resin UP-655, polymer composite.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015

Прийнята до друку 12.01.2016