

Л. И. Билялов, К. А. Медведева, Е. Н. Черезова,
Е. М. Готлиб, А. И. Хасанов

МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНОГО ПОЛИМЕРА ЛАПРОЛАТОМ 803 И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Ключевые слова: Лапролат 803, эпоксидные полимеры.

Изучено влияние модификатора Лапролата 803 на физико-механические характеристики эпоксидно-уретановых композиций. Установлено, что использование данного модификатора позволяет увеличить адгезионные и прочностные характеристики материалов.

Keywords: Laprolat 803epoxy polymers.

The effect of the modifier Laprolat 803 on the physical and mechanical properties of epoxy-urethane compositions was examined. It was found that the use of the modifier increases the adhesion and strength properties of materials.

Введение

Эпоксидные полимерные материалы широко используются в различных областях промышленности и строительства. Это обусловлено возможностью придания им требуемых свойств, как за счет использования различных отверждающих систем, так и введением разнообразных модификаторов [1, 2, 3]. В частности, модификация эпоксидных полимеров диизоцианатами, которые реагируют с гидроксильными группами эпоксидной смолы с образованием уретановых связей $-NH-C(O)O-$, приводит к увеличению адгезии в 1,5-3 раза. Недостатком изоцианатных модификаторов является их высокая токсичность. Уретановые группы образуются также при реакции циклокарбонатов с аминами. С этих позиций циклокарбонаты интересны, как модификаторы эпоксидных смол, отверждаемых аминами.

Целью данной работы является исследование влияния олигомерного циклокарбоната лапролат 803 на физико-механические свойства эпоксидных полимеров, отвержденных аминными отвердителями различной структуры.

Экспериментальная часть

В работе использованы: смола эпоксидная ЭД-20 (ГОСТ 10587-84); лапролат 803 (Л-803) (ТУ 2226-034-10488057-2003, количество циклокарбонатных групп 21,2%); отвердители для эпоксидных смол гексаметилендиамин (ГМДА, ТУ 6-09-36-73), АФ-2 (ТУ 2494-052-00205423-2004, содержание элементного азота 21 %мас.), полиаминоалкилфенол (ПАФ [4], содержание элементного азота 19 %мас.). Элементный анализ на азот был проведен на анализаторе Elementar Vario ElCube HCNS-O.

Адгезионная прочность клеевого соединения с алюминиевой подложкой определена методом сдвига по методике [5] (размеры склеиваемого участка 1x2 см) на измерительной машине «TesT GmbH». Прочность на удар измерена на приборе МИНПРИБОР У1-А в соответствии [6]. Прочность на изгиб определена на приборе «Изгиб»

фирмы Градиент-техно в соответствии методикой [7]. Водопоглощение измеряли в соответствии с методикой [8].

Результаты и их обсуждение

Известно, что реакционная способность циклокарбонатных групп по отношению к аминам ниже, чем у эпоксидных групп [9]. В связи с этим, для достижения более высокой конверсии циклокарбонатных групп, получение эпоксиполимера, включающего циклокарбонатную составляющую, проводили в две стадии. На первой стадии смешивали циклокарбонат Л-803 с отвердителем, взятым в количестве, необходимом для отверждения всей композиции, из расчета на эпоксидные и циклокарбонатные функциональные группы (ЭД-20+Л-803) (табл. 1) и выдерживали смесь в термошкафу при 50 °С в течение трех часов.

Таблица 1 - Состав полимерных композиций

Ингредиенты, мас.ч.				
ЭД-20	Л-803	АФ-2	ПАФ	ГМДА
100	0	30	30	13,7
90	10	28,5	28,5	13,1
70	30	25,5	25,5	11,8
50	50	22,4	22,4	10,5

Выбор температуры обусловлен литературными данными об ускорении реакции между аминами и циклокарбонатами при повышенной температуре [10, 11]. На второй стадии в полученную реакционную массу вводили эпоксидную смолу, тщательно перемешивали и выдерживали в термошкафу при 50 °С в течение трех часов.

Для выявления влияния структуры сшивающего агента на свойства эпоксидного полимерного материала в ходе работы были использованы алкил- и ариламины. В ходе выдержки при 50 °С смеси Л-803 с отвердителями АФ-2 и ГМДА, вязкость реакционной массы возрастала, что не позволяло проводить

равномерное распределение эпоксидной смолы в композиции на второй стадии. Максимально возможная дозировка Л-803 при использовании в качестве отвердителя АФ-2 составляла 10 %мас., при использовании ГМДА при тех же условиях, количество модификатора не должно превышать 30 %мас. (табл. 2). Вследствие этого, указанные композиции были испытаны только при низких соотношениях Л-803:ЭД-20. Отвердитель ПАФ позволяет вводить большее количество Л-803.

Результаты испытания адгезионной прочности эпоксидных полимерных материалов при склеивании алюминиевых пластин показали, что при использовании арил(алкил)аминных отвердителей АФ-2 и ПАФ прочность клеевого соединения возрастает с увеличением вводимого циклокарбонатного модификатора максимально на 22-33 %, а при использовании алкиламинного отвердителя ГМДА прочность клеевого соединения падает (табл. 2). При этом ударная прочность покрытий, содержащих Л-803, в целом значительно выше, чем у не модифицированного эпоксиполимера (табл. 2). Введение циклокарбонатного модификатора также приводит к значительному увеличению эластичности полимерных покрытий, сформированных на стальной подложке (табл. 2).

Таблица 2 – Эксплуатационные характеристики композиций, полученных на основе смолы ЭД-20 и модификатора Лапролат-803

ЭД-20 / Л-803, мас. ч.	Отвердитель		
	ПАФ	АФ-2	ГМДА
Адгезионная прочность, МПа			
100 / 0	7,6	7,01	12,51
90 / 10	8,9	8,65	11,5
80 / 20	8,95	-	10,03
70 / 30	9,42	-	8,51
50 / 50	9,1	-	-
Прочность при ударе*, см			
100 / 0	10	0	10
90 / 10	45	15	50
80 / 20	50	-	50
70 / 30	50	-	50
50 / 50	50	-	-
Прочность при изгибе**, мм			
100 / 0	0	0	20
90 / 10	20	0	1
80 / 20	1	-	1
70 / 30	1	-	1
50 / 50	1	-	-

* пределы шкалы прибора от 0 до 50 см

** диаметр цилиндров в наборе от 20 до 1 мм

Водопоглощение модифицированных эпоксидных покрытий, отвержденных ПАФ и ГМДА, представлены на рисунках 1 и 2. Как видно из диаграмм, эпоксидные полимеры, отвержденные арил(алкил)амином ПАФ, при введении более

30%мас. Л-803 имеют высокий показатель водопоглощения, введение модификатора Л-803 в композиции, отвержденные алкиламинным отвердителем ГМДА, позволяет в 2-3 раза повысить водостойкость эпоксидных полимеров.

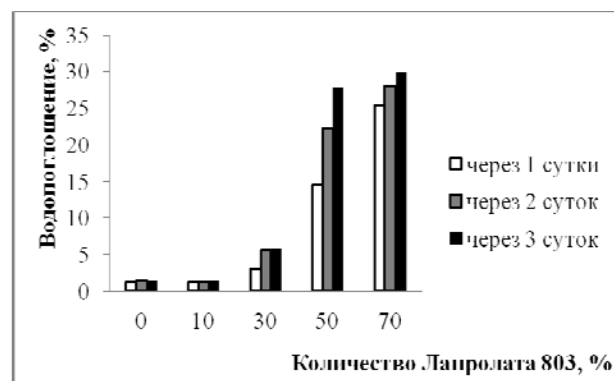


Рис. 1 – Водопоглощение пленок полимерных композиций состава (ЭД-20+Л-803+ПАФ)

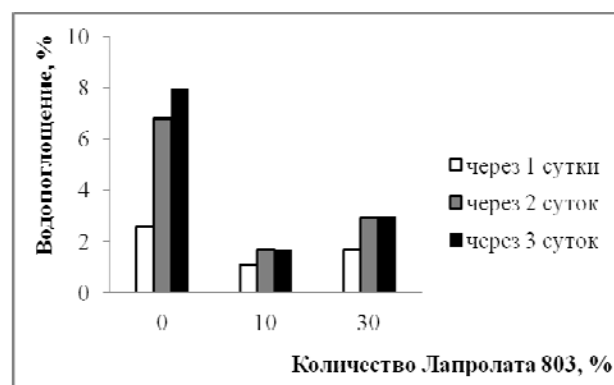


Рис. 2 – Водопоглощение пленок полимерных композиций состава (ЭД-20+Л-803+ГМДА)

В целом, улучшенный комплекс свойств приобретает эпоксиполимер, отвержденный ПАФ, содержащий модификатор Л-803 в количестве 30 % мас.

Литература

1. Л.Я. Мошинский, Э.С. Белая. Отвердители для эпоксидных смол. НИИТЭХИМ, Москва, 1983, 38 с.
2. К.А. Медведева, Е.Н. Черезова, Т.А. Мангушева, Л.М. Пилишкина. Вестник Казан. Технол. Ун-та. 14, 18, 313-315 (2011)
3. Р.М. Гарипов, А.Х. Гумаров, М.В. Колпакова, О.В. Стоянов. Вестник Казан. Технол. Ун-та. 18, 18, 81-83 (2011)
4. К.А. Медведева, Е.Н. Черезова, В сб. Композиционные материалы. Киев, 2010. С. 77-79
5. ГОСТ 14759-69. Клеи. Метод определения прочности при сдвиге; введ. 1970-01-01. – М.: ИПК изд-во стандартов, 1999.-3 с.
6. ГОСТ 4765-73. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе; введ. 1974-07-01. – М.: ИПК изд-во стандартов, 1994. - 6 с.
7. ГОСТ 6806-73 Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности пленки при изгибе; введ. 1974-07-01. – М.: ИПК изд-во стандартов, 1988. - 6 с.

8. ГОСТ 21513-76. Материалы лакокрасочные. Методы определения водо- и влагопоглощения лакокрасочной пленкой; введ. 1977-01-01. – М.: ИПК изд-во стандартов, 1993. - 6 с.

9. P.G. Parzuchowski, M. Jurczyk-Kowalska, J. Ryszkowska, G. Rokicki. Journal of Applied Polymer Science Parzuchowski. 102, PP, 2904–2914 (2006)

10. Пат. РФ 2263126, (2005)

11. Пат. РФ 2084467, (1997)

© **Л. И. Билялов** – магистр КНИТУ; **К. А. Медведева** - асп. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, ksmedvedeva@rambler.ru; **Е. Н. Черезова** - д.х.н., проф. той же кафедры, cherezove@rambler.ru; **Е.М. Готлиб** - д.т.н., проф. той же кафедры; **А.И. Хасанов** - асс. каф. ТПМ КНИТУ.