

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 NCNS-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 оС 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	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	1	1	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.