

Исследование влияния полиэфирамидов на основе вторичного ПЭТ на процесс отверждения и свойства эпоксидных заливочных композиций

Investigation of the effect of polyesteramides based on secondary PET on the curing process and properties of epoxy filling compositions

Ю.В. ПОЛЯКОВА, М.Б. АЛИКИН, Д.А. ПАНФИЛОВ, И.М. ДВОРКО, Н.А. ЛАВРОВ

YU.V. POLYAKOVA, M.B. ALIKIN, D.A. PANFILOV, I.M. DVORKO, N.A. LAVROV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia

panfilov-da@yandex.ru

Разработаны заливочные композиции на основе эпоксидно-диановой смолы, исследован процесс отверждения с использованием полиэфирамидов, рассчитаны энергии активации реакции отверждения. Показано влияние увеличения количества полиэтилентерефталата (ПЭТ) на термические характеристики и физико-механические свойства заливочных композиций. По результатам испытаний установлено, что заливочные композиции, полученные с применением разработанных полиэфирамидов, превосходят по свойствам композиции на основе промышленных аминных отвердителей.

Ключевые слова: полиэфирамиды, вторичный ПЭТ, эпоксидный олигомер, заливочная композиция, свойства материалов

Filling compositions based on epoxy-diane resin have been developed, the curing process using polyesteramides has been investigated, and the activation energies of the curing reaction have been calculated. The effect of increasing the amount of PET on the thermal characteristics and physico-mechanical properties of filling compositions is shown. The test results show that the filling compositions obtained using the developed polyesteramides are superior in properties to compositions based on industrial amine hardeners.

Keywords: polyethyramides, secondary PET, epoxy oligomer, filling composition, material properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-27-30

Введение

Связующие на основе эпоксидных олигомеров занимают одно из ведущих мест в производстве композиционных материалов конструкционного, электроизоляционного и радиотехнического назначения [1–4]. Эпоксидные смолы отличаются технологичностью, высокой адгезией к различным материалам, малой усадкой при отверждении, а также способностью сшиваться практически без выделения побочных продуктов.

Эпоксидные полимеры в отвержденном состоянии имеют густосетчатую структуру гетерополимера, образованную в результате реакции поликонденсации эпоксидного олигомера и отвердителя. Химическая природа и строение молекул отвердителя во многом определяют структуру полимерной сетки, оказывают влияние на технологические свойства исходных композиций и эксплуатационные характеристики полимеров. Так, увеличение количества ароматических групп в составе композиции «эпоксидная смола – отвердитель» приводит к повышению термостабильности и химической стойкости полимера. А снижение плотности межмолекулярных сшивок приводит к снижению усадки при отверждении и может приводить к увеличению прочности материала благодаря уменьшению хрупкости, увеличению относительного удлинения при разрыве [5–8].

В данной работе разработанные полиэфирамиды применялись в качестве отвердителей эпоксидных смол, было проведено исследование влияния модификации аминного отвердителя вторичным полиэтилентерефталатом (ПЭТ) на процесс отверждения эпоксидных смол и на свойства заливочных композиций.

Экспериментальная часть

Полиэфирамиды получены реакцией аминолита флексы ПЭТ в присутствии промышленного отвердителя эпоксидно-диановых смол триэтилентетрамина (ТЭТА). Для получения заливочных композиций эпоксидно-диановую смолу комнатной температуры смешивали с полиэфирамидами в соответствии с разработанной рецептурой.

Расчет необходимого количества отвердителя для получения эпоксидного полимера производился по формулам 1–3. Расчет эпоксидно-эквивалентной молекулярной массы (г/экв) проводили по формуле (1):

$$EEW = \frac{43 \cdot 100}{EZ}, \quad (1)$$

где 43 – молекулярная масса эпоксидной группы, г/моль; EZ – эпоксидное число, экв/кг, определяемое путем титрования эпоксидной смолы.

Расчет эквивалентной массы амина (г/экв) проводили по формуле (2):

$$ANEW = \frac{1000 \cdot 28,05}{AC}, \quad (2)$$

где 28,05 – масса 0,5 моль КОН; AC – аминное число, мг КОН/г.

Расчет соотношения отвердителя и эпоксидной смолы проводили по формуле (3):

$$phr = \frac{ANEW \cdot 100}{EEW}, \quad (3)$$

Вязкость композиции смола – отвердитель в процессе отверждения определялась с использованием реометра Anton Paar Physica MCR 302 с измерительной ячейкой типа плоскость – конус. Измерения проводились при постоянной скорости сдвига 0,5 сек^{–1} при комнатной температуре.

Для измерения температуры экзотермической реакции отверждения композиция смола – отвердитель заливалась в стеклянные пробирки объемом 50 мл непосредственно после смешения, в нее помещалась термопара. Сигналы от термопары записывались с помощью многоканального регистратора температуры «Терем-3» (производитель НПП «Интерприбор», Россия) и затем отображались в виде кривой зависимости изменения температуры от времени.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводился с использованием дериватографа DTG-60 фирмы Shimadzu. Образец массой 5 мг нагревался от 30 до 600°C со скоростью нагрева 10°C/мин. ТГА проводился в атмосфере воздуха при скорости подачи 50 мл/мин. Эталонном являлся порошкообразный оксид алюминия II (Al₂O₃).

Содержание остаточных мономеров и низкомолекулярных веществ в отвержденных эпоксидных композициях определялось с помощью метода экстрактивного гравиметрического анализа в аппарате Сокслета.

Определение твердости производилось по методу Бринелля. По результатам испытаний рассчитывались значения твердости, числа упругости и пластичности [9].

Термомеханический анализ (ТМА) образцов проводили с использованием модифицированного консистометра Хепплера. По термомеханическим свойствам полимера и его температуре стеклования оценивали кинетическую гибкость цепи по кинетическому сегменту цепи, в частности, определяли его молекулярную массу (M_c , г/моль), плотность структурной сетки (N_c , моль/см³) и модуль высокоэластичности (E_v , МПа) [9].

Температуру стеклования эпоксидного полимера также определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием прибора DSC-60 Plus фирмы Shimadzu. Скорость нагрева составляла 10°C/мин, среда проведения анализа – азот. Исследование образцов проводили в алюминиевых кюветках, эталоном являлся порошкообразный оксид алюминия II (Al₂O₃).

Результаты и обсуждение

Исследование реокинетики позволяет оценить влияние вторичного ПЭТ на процесс отверждения. В ходе работы были получены зависимости изменения динамической вязкости отверждающихся систем от продолжительности реакции для исходных низкомолекулярных аминов и продуктов аминолита вторичного ПЭТ при температурах 50 и 80°C (рис. 1). Необходимо отметить, что с увеличением содержания ПЭТ выше 23,1 масс.% отмечается увеличение индукционного периода процесса отверждения.

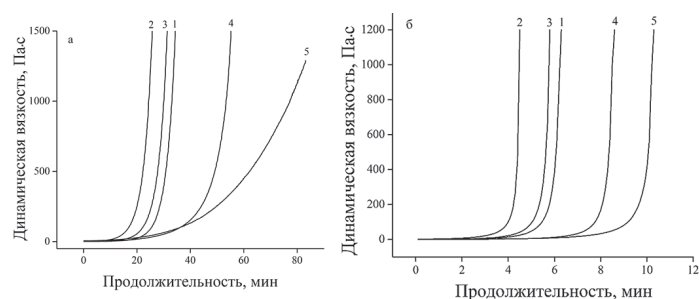


Рис. 1. Зависимость вязкости от продолжительности отверждения при температуре 50 (а) и 80 (б) °С для композиций с отвердителем, содержащим ПЭТ, масс. %: 1 – отсутствует; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20; 6 – 30.

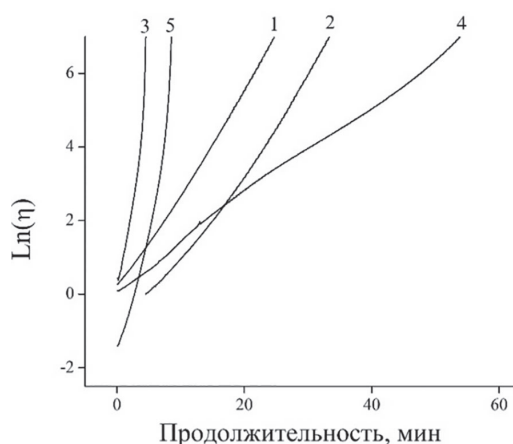


Рис. 2. Зависимость натурального логарифма вязкости от продолжительности отверждения композиций: 1 – ТЭТА при 50°C; 2 – 5 масс.% ПЭТ при 50°C; 3 – 5 масс.% ПЭТ при 80°C; 4 – 30 масс.% ПЭТ при 50°C; 5 – 30 масс.% ПЭТ при 80°C.

Логарифмированные значения динамической вязкости (рис. 2) могут быть описаны экспоненциальным уравнением (4):

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(k \cdot t), \quad (4)$$

где η_0 – начальная вязкость, Па·с; k – константа нарастания вязкости, мин⁻¹.

На основе зависимости натурального логарифма вязкости от продолжительности отверждения можно определить значения константы нарастания вязкости. Как видно из таблицы 1, константа

нарастания вязкости имеет экстремальный характер, увеличиваясь с ростом содержания вторичного ПЭТ до 20 масс.%, что свидетельствует об увеличении скорости гелеобразования у образцов, содержащих от 5 до 15 масс.% ПЭТ.

Таблица 1. Значения констант нарастания вязкости для эпоксидных композиций, отвержденных ТЭТА и разработанными олигоамидами.

Содержание ПЭТ, масс. %	Константа нарастания вязкости $k\eta$ при температуре, °С	
	50	80
Отсутствует	0,211	0,914
5	0,277	1,477
10	0,231	0,984
20	0,120	0,591
30	0,078	0,501

Для определения времени гелеобразования эпоксидных композиций при 50 и 80°C были построены зависимости обратной вязкости от продолжительности на заключительной стадии отверждения (рис. 3).

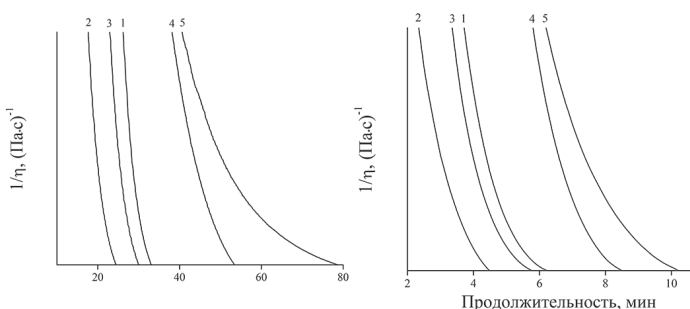


Рис. 3. Зависимости обратной вязкости от времени гелеобразования при 50 (а) и 80 (б) °С для композиций с отвердителем, содержащим ПЭТ, масс. %: 1 – отсутствует; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 30.

Установлено, что время гелеобразования ($\tau_{гел}$) эпоксидных композиций значительно снижается с увеличением содержания вторичного ПЭТ в отвердителе выше 20 масс.% (таблица 2).

Таблица 2. Значения времени гелеобразования ЭД-20, полученные экстраполяцией обратной вязкости, для исследуемых систем.

Содержание ПЭТ, %	Время гелеобразования, мин, при температуре, °С	
	50	80
Отсутствует	32,9±0,7	6,2±0,1
5	24,5±0,7	4,5±0,1
10	29,9±0,7	5,8±0,1
20	53,3±0,7	8,5±0,1
30	78,5±0,7	10,2±0,1

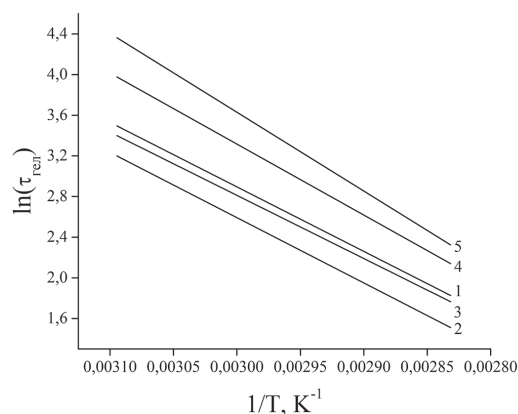


Рис. 4. Линеаризованные зависимости $\ln(\tau_{гел}) - f(1/T)$ эпоксидных композиций с отвердителем, содержащим ПЭТ, масс. %: 1 – отсутствует; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 30.

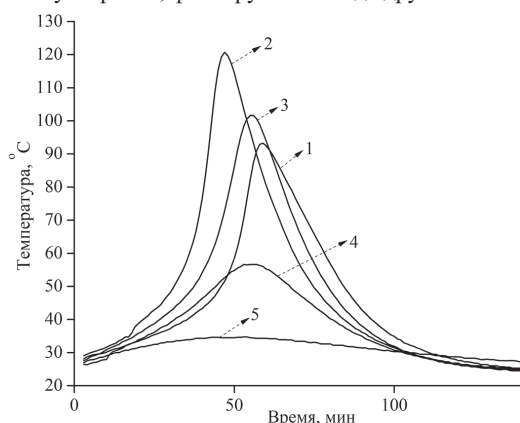
Расчет энергии активации осуществляли построением линеаризованных зависимостей изменения динамической вязкости отверждающихся систем (рис. 4). Такие зависимости описывает функция вида $y = kx + b$, где k – угловой коэффициент прямой, численно равный тангенсу угла между осью абсцисс и этой прямой. Энергии активации определяли при умножении коэффициента k на универсальную газовую постоянную (таблица 3).

Таблица 3. Значения энергии активации реакции отверждения ЭД-20, полученные из функций линеаризованных зависимостей.

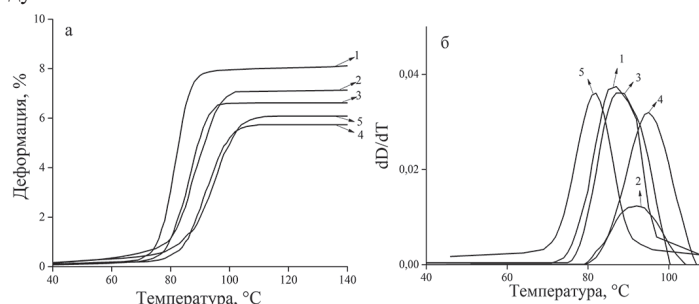
Содержание ПЭТ, масс. %	Функции линеаризованной зависимости	E_a , кДж/моль
Отсутствует	$y = 6349,4x - 16,153$	$52,8 \pm 0,3$
5	$y = 6217,5x - 15,841$	$51,7 \pm 0,4$
10	$y = 6267,9x - 15,948$	$52,1 \pm 0,3$
20	$y = 6985,8x - 17,641$	$58,1 \pm 0,6$
30	$y = 7757,7x - 19,644$	$64,5 \pm 0,9$

Таким образом, изучено влияние разработанных олигоамидов на изменение вязкости в процессе отверждения исследуемой композиции. Установлено, что увеличение концентрации вторичного ПЭТ до 15 масс.% в отвердителе приводит к росту константы нарастания вязкости, а время гелеобразования и энергия активации реакции отверждения уменьшаются.

Исследование экзотермических кривых (рис. 5) при комнатной температуре показало существенное повышение температуры у отвердителей с содержанием ПЭТ от 5 до 15 масс. %. Это повышение температуры могло интенсифицировать процесс отверждения, что объясняет его ускорение, фиксируемое в ходе других испытаний.

**Рис. 5. Экзотермические кривые реакции отверждения ЭД-20 отвердителем, содержащим ПЭТ, масс. %: 1 – отсутствует; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 30.**

Для определения термических характеристик эпоксидных композитов был использован метод анализа термомеханических кривых (ТМК) (рис. 6). Данные, полученные в ходе анализа, впоследствии использованы для определения молекулярной массы кинетического сегмента цепи и плотности структурной сетки исследуемых композитов.

**Рис. 6. ТМК отвержденных эпоксидных смол в интегральном (а) и дифференциальном (б) видах: 1 – ТЭТА; 2 – ПТ-5; 3 – ПТ-10; 4 – ПТ-30; 5 – ПТ-50.**

Температура стеклования – температура, при которой полимер при охлаждении переходит из высокоэластического состояния в стеклообразное. Стеклообразное состояние характеризуется наличием колебательного движения атомов, входящих в состав цепи, около положения равновесия, а высокоэластическое – наличием колебательного движения звеньев, вследствие которого цепь полимера приобретает способность изгибаться. Величина температуры стеклования определяет область практического применения полимера.

На основе термомеханического анализа установлено, что композиции, отвержденные продуктами аминолита ПЭТ, имеют пониженную деформацию по сравнению с композицией, отвержденной низкомолекулярными аминами. Анализ данных ТМК позволил провести расчёт значений молекулярной массы межузлового

фрагмента цепи (M_c), модуля высокоэластичности (E_B) и плотности сшивки (N_c) эпоксидных полимеров. С ростом концентрации ПЭТ в композициях до 30 масс.% модуль высокоэластичности и плотность сшивки уменьшаются, а температура стеклования (определенная методом ДСК) и молекулярная масса подвижного сегмента цепи увеличивается (таблица 4).

Таблица 4. Свойства эпоксидных композиций, полученные при анализе термомеханических кривых.

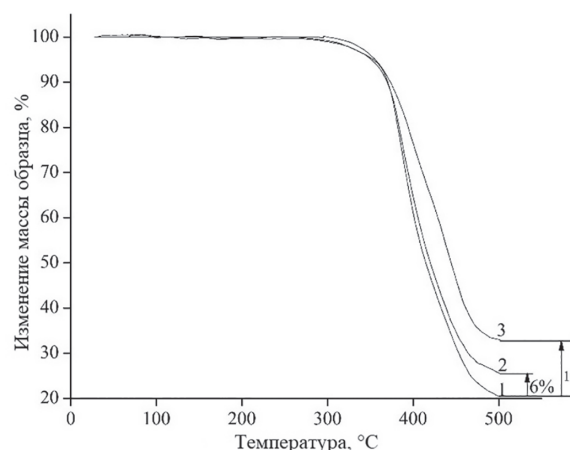
Содержание ПЭТ в отвердителе, масс. %	T_g , °C	$N_c \cdot 10^3$, моль/см ³	E_B , МПа	M_c , г/моль
Отсутствует	$81,0 \pm 0,3$	$1,08 \pm 0,12$	$100,9 \pm 0,5$	1085 ± 53
5	$87,1 \pm 0,6$	$0,95 \pm 0,08$	$89,4 \pm 0,3$	1212 ± 42
10	$87,8 \pm 0,8$	$0,89 \pm 0,10$	$83,7 \pm 0,2$	1308 ± 21
20	$80,3 \pm 0,7$	$0,78 \pm 0,08$	$76,6 \pm 0,3$	1461 ± 78
30	$73,5 \pm 1,4$	$0,66 \pm 0,05$	$64,6 \pm 0,2$	1724 ± 87

Как видно из таблицы 4, T_g при увеличении содержания ПЭТ изменяется нелинейно. При низкой концентрации ПЭТ наблюдается рост температуры стеклования, что, предположительно, связано с увеличением среднечисловой молекулярной массы отвердителя и плотности структурной сетки, тогда как при содержании 20 масс.% ПЭТ в отвердителе и выше наблюдается уменьшение T_g . Вероятно, это связано с увеличением гибкости кинетических сегментов цепи, которая существенно влияет на изменение температуры стеклования, создавая больше свободного объема для молекулярной релаксации.

Термическая стабильность исследуемых эпоксидных композиций, представлена в таблице 5 и на рис. 7.

Таблица 5. Потеря массы исследуемых эпоксидных композиций.

Содержание ПЭТ в отвердителе, масс. %	Температура изменения массы образца, °C		
	5%	30%	60%
—	$348,0 \pm 1,7$	$391,5 \pm 0,9$	$433,7 \pm 0,5$
10	$348,5 \pm 1,5$	$393,1 \pm 1,1$	$437,1 \pm 0,5$
20	$353,0 \pm 2,1$	$392,8 \pm 1,2$	$436,1 \pm 0,8$
30	$360,6 \pm 3,6$	$396,5 \pm 1,0$	$445,5 \pm 0,5$

**Рис. 7. ТГ-кривые исследуемых композиций, отвержденных: 1 – ТЭТА; 2 – 10; 3 – 20.**

Результаты, полученные в ходе ТГА, показывают, что использование полиэфирамида в качестве отвердителя эпоксидной смолы приводит к повышению термической стабильности системы, которая растет с увеличением содержания ПЭТ.

Анализ результатов испытаний физико-механических свойств образцов (рис. 8–9) эпоксидных материалов показывает, что введение вторичного ПЭТ от 5 до 30 масс.% в состав отвердителя позволяет повысить значения разрушающего напряжения при статическом изгибе ($\sigma_{изг}$) от $47,5 \pm 2,2$ до $68,2 \pm 2,5$ МПа, и твердости по Бринеллю – от $118,4 \pm 3,8$ до $146,3 \pm 2,7$ МПа в сравнении с образцами, отвержденными ТЭТА. Из рисунков 8 и 9 видно, что проявляется экстремальная зависимость прочностных характеристик от содержания вторичного ПЭТ в отвердителе.

Анализ кривых зависимостей разрушающего напряжения при статическом изгибе и модуля упругости показал, что введение вторичного ПЭТ в композицию приводит к увеличению гибкости кинетических сегментов цепи, что оказывает существенное влияние на эти параметры. Снижение межмолекулярного взаимодействия в результате увеличения межзвучного расстояния приводит к снижению внутренних напряжений в материале, что обеспечивает повышение их прочности. Таким образом, вторичный ПЭТ выступает своего рода пластификатором эпоксидных композиций.

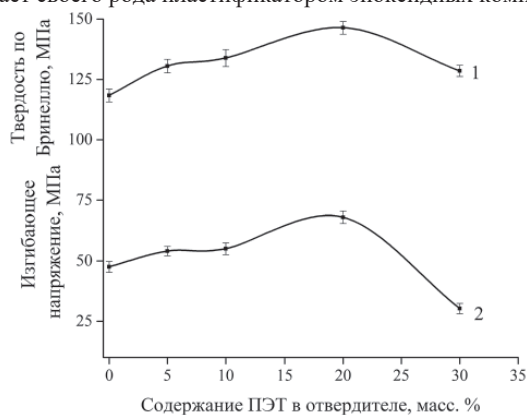


Рис. 8. Зависимость твердости по Бринеллю (1) и разрушающего напряжения при изгибе (2) от содержания ПЭТ в отвердителе.

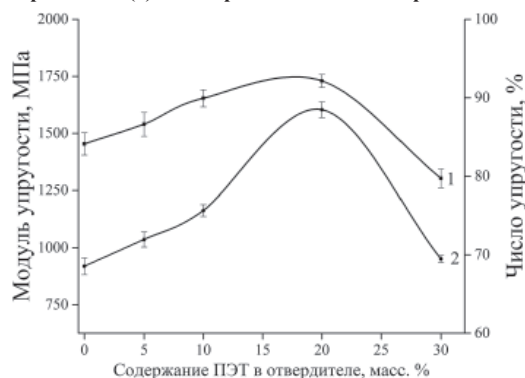


Рис. 9. Зависимость числа упругости материала (1) и модуля упругости (2) от содержания ПЭТ.

Сравнивая между собой значения твердости исследуемых образцов, можно заметить её возрастание при использовании олигоамидов. Вероятно, снижение внутренних напряжений в процессе формирования материала привело к повышению твердости от $118 \pm 3,8$ до $146 \pm 2,6$ МПа в сравнении с образцами, отвержденными ТЭТА. Но более информативным показателем является число упругости, значения которого при использовании олигоамидов увеличились от $84,1 \pm 1,4$ до $93,2 \pm 1,6\%$, что косвенным образом подтверждает увеличение гибкости макромолекул.

Изучение зависимости содержания гель-фракции от количества вторичного ПЭТ в отвердителе (таблица 6) показывает, что с увеличением содержания ПЭТ выше 20 масс.% происходит уменьшение степени отверждения полимерной матрицы.

Таблица 6. Содержание гель-фракции в отвержденных образцах в зависимости от содержания ПЭТ.

Содержание ПЭТ в отвердителе, масс. %	Гель-фракция, %
—	$97,2 \pm 0,2$
5	$97,6 \pm 0,5$
10	$97,2 \pm 0,7$
20	$96,7 \pm 0,2$
30	$91,2 \pm 1,6$

Заключение

Исследовано влияние введения вторичного ПЭТ на процесс отверждения ЭС, изучена реокинетика процесса отверждения. Энергия активации реакции отверждения изменяется от 51,7 до 64,5 кДж/моль с увеличением массового содержания ПЭТ в отвердителе. Время гелеобразования и константа нарастания

вязкости имеют экстремальный характер, время гелеобразования изменяется в диапазоне от 24,9 до 78,5 мин при температуре 50°C и от 4,5 до 10,2 при 8°C.

Показано, что встраивание фрагментов ПЭТ в структуру отвержденного эпоксидного олигомера увеличивает межзвучное пространство. Плотность структурной сетки уменьшается от $1,08$ до $0,66 \cdot 10^3$ моль/см³, обеспечивая повышение модуля упругости материалов. Использование полиэфирамида в качестве отвердителя ЭС приводит к повышению термической стабильности системы.

С точки зрения механических свойств оптимальной областью содержания является 10–20 масс.% вторичного ПЭТ в полиэфире на основе ТЭТА. Увеличение содержания вторичного ПЭТ выше оптимальных количеств приводит к снижению прочности материалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание 0785.00.X6019).

Литература

1. Патент № 2552742 Российская Федерация, МПК C08L63/02 (2006.01), C09K3/10 (2006.01), C08K5/17 (2006.01), C08K13/02 (2006.01). Влагозащитный заливающий компаунд: № 2013125415/05: заявл. 31.05.2013: опубл. 10.06.2015 / Шиханова Л.Н., Морозов А.Г., Кузьмичев З.В., Чугунова Н.Е. – 6 с.
2. Патент № 2570446 Российская Федерация, МПК C08L63/00 (2006.01), C09D163/00 (2006.01), C09D163/02 (2006.01), C08J5/24 (2006.01), H01Q17/00 (2006.01), H01Q1/42 (2006.01). Полимерная радиопрозрачная композиция: № 2014137816/05: заявл. 18.05.2014: опубл. 10.12.2015 / Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Лебедева Т.А., Нефедов Н.И., Белова М.В., Румянцева М.Л., Хусаинова Ф.У. – 8 с.
3. Патент № 2597912 Российская Федерация, МПК C08J163/06 (2006.01), C09J11/06 (2006.01), C08L63/00 (2006.01). Высокопрочный эпоксидный пленочный клей: № 2015108376/05: заявл. 11.03.2015: опубл. 20.09.2016 / Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Шарова И.А., Рубцова Е.В., Куцевич К.Е., Хина М.Б., Панфилова А.М. – 8 с.
4. Патент № 2527086 Российская Федерация, МПК C08L63/00 (2006.01). Эпоксидное связующее для полимерных композиционных материалов: № 2012149800/05: заявл. 22.11.2012: опубл. 27.08.2014 / Нелюб В.А., Буянов И.А., Бородулин А.С., Чуднов И.В., Александров И.А. – 8 с.
5. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков / Гуртовник И.Г., Соколов В.И., Трофимов Н.Н., Шалгунов С.Г. – М.: Мир, 2002. – 368 с.
6. Современные машиностроительные материалы. Неметаллические материалы: Справ. / Анисимов А.В., Бахарева В.Е., Блышко И.В. и др.; Под общей ред. Горынина И.В. и Орыщенко А.С. – СПб.: АНО ЛА «Профессионал», 2012, 2014. – 916 с.
7. Alikin M.B., Alekseeva K.D., Panfilov D.A., Dvorko I.M., Lavrov N.A. Properties of epoxy compositions cured by aminolytic splitting products of a secondary polyethylene terephthalate and polycarbonate // Mechanics of Composite Materials. – 2022. – Vol. 58, No.5. – P. 697–704.
8. Пат. 2019129956А Российская Федерация, МПК C 08 J 11/04, C 08 J 11/28. Способ получения продуктов деструкции вторичного полиэтилентерефталата для конструкционных материалов / Дворко И.М., Плаксин А.Л., Панфилов Д.А., Литосов Г.Э., Аликин М.Б.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственное предприятие «Ленпенопласт» – N 2019129956/05; заявл. 23.09.2019; опубл. 23.03.2021, Бюл. N 9.
9. Крыжановский, В.К. Технические свойства полимерных материалов / В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко, Ю.В. Крыжановская. – 2-изд., испр. и доп. – Санкт-Петербург: Профессия, 2005. – 248 с.