

УДК 699.844 : 691.58

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.43324

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВИБРОПОГЛОЩАЮЩИХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИУРЕТАНОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

У роботі представлено експериментальне обґрунтування технологічного процесу виготовлення епоксиретанових полімерних композицій, призначених для заливки виробів та деталей в системах віброзахисту. Розглянуто технологічні чинники та фізико-хімічні закономірності процесу твердіння, що впливають на приготування заливочних композицій. Встановлено закономірності, що дозволяють цілеспрямовано регулювати час життя композиції, температуру реакційної системи і швидкість процесу твердіння композиції на початковій стадії

Ключові слова: заливочні композиції, екзотермічні реакції, фізико-хімічні закономірності, життєздатність композиції, процес твердіння

В работе представлено экспериментальное обоснование технологического процесса изготовления эпоксиретановых полимерных композиций, предназначенных для заливки изделий и деталей в системах виброзащиты. Рассмотрены технологические факторы и физико-химические закономерности процесса отверждения, влияющие на приготовление заливочных композиций. Установлены закономерности, позволяющие целенаправленно регулировать время жизни композиции, температуру реакционной системы и скорость процесса отверждения на начальной стадии

Ключевые слова: заливочные композиции, экзотермические реакции, физико-химические закономерности, жизнеспособность композиции, процесс отверждения

Ю. М. Данченко

Кандидат технических наук, доцент,
заведующий кафедрой*

E-mail: danchenko-00@mail.ru

А. В. Скрипинец

Кандидат технических наук, ассистент*

E-mail: anna-kondratenko26@rambler.ru

А. В. Кабусь

Кандидат технических наук, ассистент**

E-mail: calorimetry_centra@ukr.net

*Кафедра общей химии***

**Кафедра физико-химической механики и
технологии строительных материалов и изделий***

***Харьковский национальный университет

строительства и архитектуры

ул. Сумская, 40, г. Харьков, Украина, 61002

1. Введение

В промышленности широко применяются эпоксиретановые полимерные композиции для получения изделий и деталей, подвергающихся воздействию вибрационных, ударных и других нагрузок, циклическим изменениям температуры. Они нашли широкое применение в качестве вставок для снижения передачи вибраций от вентиляционных систем, инженерных коммуникаций, промышленного оборудования на несущие и ограждающие конструкции зданий [1–3], в качестве заливочных масс для изготовления вибровоспринимающих изделий, использующихся в качестве крепления рельсов в каналах [4, 5] и т. д. Получение качественных изделий методом заливки связано с решением сложной технологической задачи с большим

количеством факторов, существенно влияющих на результат.

В связи с этим возрастают требования к технологическим характеристикам эпоксиретановых полимерных композиций и эксплуатационным свойствам готовых вибровоспринимающих изделий, изготовленных методом заливки в формы. Важным является изучение и учет ряда рецептурно-технологических факторов, оказывающих существенное влияние на получение отливок хорошего качества и без трещин. К ним относятся вязкость, жизнеспособность и кинетические параметры (скорость) процесса отверждения, неразрывно связанные с физико-химическими закономерностями процесса формирования изделия – термохимическими, усадочными эффектами, формой и линейными размерами заливочного изделия.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Известно, что эпоксидные композиции, отверждаемые полиаминами, широко применяются для ремонта и изготовления разнообразных заливочных деталей и изделий [6]. Реакция отверждения этих композиций при переходе в стеклообразное состояние является экзотермической с возможным повышением температуры реакционной смеси до 200 °С и выше, в значительной степени, зависящее от массы композиции. Это явление определяется как «эффект массы» и приводит в большинстве случаев к возникновению внутренних напряжений, появлению трещин и вздутий в изделии при их формировании и, как следствие, к ухудшению эксплуатационных характеристик [7].

В работе [8] была проведена сравнительная характеристика влияния различных активных разбавителей и дисперсных минеральных наполнителей различной химической природы на характеристики экзотермической реакции отверждения эпоксиданового олигомера ЭД-20 полиэтиленполиамином. Установлено, что физико-химическая модификация эпоксидной композиции олигоэфиракрилатами и карбидом кремния способствует снижению температуры экзотермической реакции отверждения, а также приводит к повышению жизнеспособности композиций и уменьшению внутренних напряжений в изделиях.

Поэтому для получения вибропоглощающих материалов на основе эпоксиуретановых полимерных композиций с высоким показателем коэффициента механических потерь и необходимыми эксплуатационными свойствами были использованы реакционноспособные олигомеры и дисперсные минеральные наполнители [4, 9]. Однако, вопросы, связанные с технологическими факторами и физико-химическими закономерностями, влияющими на процесс их приготовления, не были рассмотрены.

3. Цель исследования

Целью настоящей работы является экспериментальное обоснование технологического процесса изготовления изделий на основе эпоксиуретановых полимерных композиций и определение технологических особенностей и физико-химических закономерностей регулирования и управления процессами получения вибропоглощающих отливок.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- определить влияние химической природы аминного отвердителя, реакционноспособных олигомеров и дисперсных минеральных наполнителей на удельное тепловыделение, температуру реакционной смеси, кинетические параметры процесса отверждения эпоксиуретановых полимерных композиций;

- на основе выявленных технологических особенностей и физико-химических закономерностей выбрать критерии для регулирования и управления процессом заливки.

4. Эпоксиуретановые полимерные композиции и методы исследования их технологических свойств

В качестве объектов исследований использовались эпоксиуретановые полимерные композиции (ЭУ) на основе эпоксиданового олигомера марки ЭД-20 (количество эпоксигрупп – 20 %) и олигоэфирциклокарбоната (ОЦК) марки Лапролат-803 (количество циклокарбонатных групп – 27,1 % и эпоксигрупп – 2,17 %). Для отверждения композиций использовались алифатические аминные отвердители диэтилентриамин (ДЕТА) и полиэтиленполиамин (ПЭПА). С целью получения заливочных вибропоглощающих композиций с определенными технологическими свойствами, а также для регулирования эксплуатационных свойств готовых изделий использовались дисперсные минеральные наполнители аэросил марки АМ-1-300 и технический углерод марки ПМ-234.

Выборные рецептуры вибропоглощающих ЭУ композиций представлены в табл. 1.

Температура композиции и удельное тепловыделение в процессе отверждения композиции были определены с помощью полуадиабатического калориметра УСК-1 [10]. Образцы реагирующих масс (40 г) исследовались при комнатной температуре.

Таблица 1

Рецептуры вибропоглощающих ЭУ композиций

Состав композиций	Название композиции
ЭД-20=100 мас. %	ЭД
ЭД-20:ОЦК=20:80 мас. %	ЭУ-1
ЭД-20:ОЦК=20:80 мас. % наполнитель (АМ-1-300 и ПМ-234)	ЭУ-1а
ЭД-20:ОЦК=20:80 мас. %	ЭУ-2

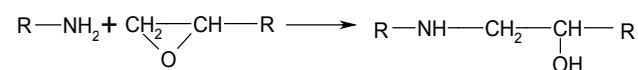
Примечание: композиции ЭД, ЭУ-1, ЭУ-1а, отвержденные ДЕТА, а ЭУ-2 – ПЭПА.

Жизнеспособность композиции оценивалась по изменению вязкости до момента появления полимерных нитей при температурах 288 и 298 К [11].

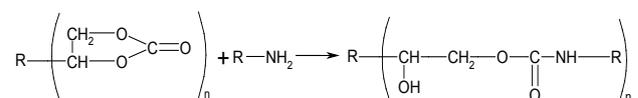
Кинетические параметры начальной стадии процесса отверждения исследовались диэлектрическим методом по изменению удельного объемного электропротiwления.

5. Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

Известно, что в процессе формирования эпоксиуретанового полимера протекают две основные экзотермические конкурирующие реакции – эпоксид-амин, с образованием сетчатой структуры:



и циклокарбонат-амин с образованием гидроксиуретановых фрагментов:



В результате calorиметрических исследований было определено изменение температуры композиции в процессе отверждения для различных систем, которое указывает на количество теплоты, выделяющейся во время реакции отверждения.

На рис. 1 показано влияние различных отвердителей (ДЭТА, ПЭПА) и наполнителей (АМ-1-300 и ПМ-234) на удельное тепловыделение и температуру в процессе отверждения.

По данным, представленным на кривых видно, что для всех композиций реакция носит экзотермический характер.

Установлено, что количество теплоты, выделяющееся при отверждении чистой композиции на основе ЭД-20, отвержденной ДЭТА через 2 часа составляет 340 кДж/моль и далее остается постоянной, что свидетельствует о завершенности реакции (рис. 1, кр. 1). В течение 40 мин характер тепловыделения имеет линейную зависимость и значения температуры смеси довольно низкие $\approx 30^\circ\text{C}$, но в течение периода (40–120 мин) удельное тепловыделение резко увеличивается с 20 до 340 кДж/моль. Скорость тепловыделения достигает значения 890 Вт/кг, и теплота, выделенная за короткий промежуток времени в процессе экзотермической реакции полимеризации, приводит к значительному увеличению температуры реакционной смеси с 30 до $142,5^\circ\text{C}$.

По данным, представленным на кривых 2, 3 для смесевых систем (ЭУ-1 и ЭУ-2) наблюдается снижение температуры композиции и скорости отверждения более чем в 2 раза по сравнению с чистой композицией ЭД. Это обусловлено тем, что на начальной стадии процесса в системе ЭД-20 принимают участие, как первичные, так и вторичные аминогруппы, а в реакции с ОЦК в основном только первичные аминогруппы.

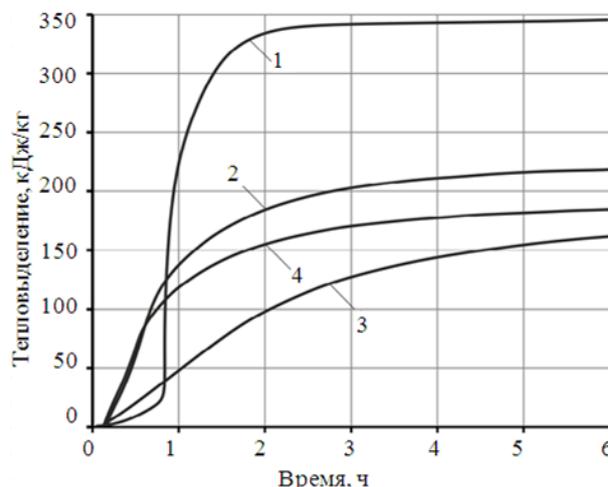
При этом удельное тепловыделение смесевых композиций, отверждаемых ДЭТА, больше на 70 кДж/кг, по сравнению с композициями отвержденных ПЭПА. Так температура композиции, отвержденной ПЭПА достигает всего 39°C в момент утраты жизнеспособности композиции (90 мин), в то время как отверждение ДЭТА приводит к более интенсивному протеканию реакции отверждения в системе и уменьшению времени жизни до 50 мин с увеличением температуры до 69°C .

Также по данным на кривых видно (рис. 1, кр. 4), что введение наполнителей (АМ-1-300 и ПМ-234) в смесевую композицию приводит к снижению удельного тепловыделения в процессе отверждения композиции на 20 кДж/кг по сравнению с ненаполненной, при этом температура композиции составляет 60°C . Это, по-видимому, обусловлено снижением подвижности молекул исходной композиции в граничном слое, что приводит к снижению скорости и, соответственно, температуры экзотермической реакции. Полученные данные коррелируют с работами в данном направлении [12, 13].

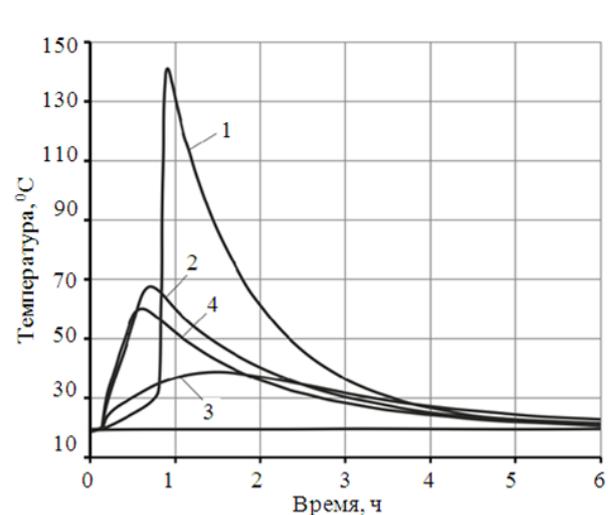
Для корреляции полученных результатов были определены жизнеспособность и условная скорость процесса отверждения эпоксиуретановых композиций.

Жизнеспособность композиций определяли при температурах 288 К и 298 К (табл. 2). Нагревание компонента А (смесь оксидного олигомера, ОЦК и наполнителя) и компонента Б (отвердитель) до температуры 298 К осуществляли отдельно и затем смешивали. Подогрев композиции осуществлялся для

того, чтобы удалить воздушные пузыри, возникающие во время ее приготовления и для получения более однородной смеси.



а



б

Рис. 1. Влияние компонентного состава композиции (1 – ЭД, 2 – ЭУ – 1, 3 – ЭУ-2, 4 – ЭУ-1 а) на технологические факторы: а – удельное тепловыделение; б – температура реакционной смеси

Таблица 2

Технологические свойства эпоксиуретановых композиций

Название композиции	Жизнеспособность, мин	
	288 К	298 К
ЭД	30	25
ЭУ-1	55	45
ЭУ-1а	45	40
ЭУ-2	80	65

Как и ожидалось, жизнеспособность композиций, отвержденной ДЭТА, меньше приблизительно на 30 % по сравнению с композициями, отвержденными ПЭПА. Повышение температуры приводит к снижению жизнеспособности эпоксиуретановой композиции на 5–15 %.

Кинетические параметры процесса отверждения представлены в табл. 3.

Таблица 3

Кинетические параметры процесса отверждения эпоксиуретановых композиций

Название композиции	Условная скорость процесса отверждения, $\Delta T_{\text{пр}}/\Delta t \cdot 10^3$, при температуре, К		
	303	313	323
ЭД	15,4	38,2	50,0
ЭУ-1	20,4	32,0	44,8
ЭУ-1а	27,4	40,3	74,1
ЭУ-2	10,3	22,7	41,2

Как видно из табл. 3, скорость отверждения на начальных стадиях (в течение 40 мин) чистой композиции ЭД при невысоких температурах почти в 2 раза ниже, чем скорость отверждения смесевой композиции ЭУ-1, что коррелирует с данными, полученными калориметрическим методом. Также видно, что скорость отверждения композиции ЭУ-2 более чем в 2 раза меньше чем ЭУ-1 и связано с тем, что ДЭТА имеет большее количество первичных аминогрупп по сравнению с ПЭПА. При этом соблюдается закон Аррениуса: повышение температуры на 10°C приводит к увеличению скорости процесса отверждения в 1,5–2 раза.

Одной из проблем при изготовлении заливочных композиций является увеличение массы, то есть создание изделий больших размеров, связанной с так называемым «эффектом массы». Поэтому были проведены экспериментальные исследования по определению влияния массы композиции на интенсивность выделения теплоты в ходе реакции отверждения. Исследования проводились на основе смесевой композиции ЭУ-1, которая по результатам калориметрических и диэлектрических методов является оптимальной для заливок по технологическим свойствам (жизнеспособность, вязкость, температура композиции в процессе отверждения). Были взяты навески композиций массой 100 г и 200 г для заливки в пластиковую цилиндрическую форму диаметром 55 мм.

Полученные результаты представлены на рис. 2.

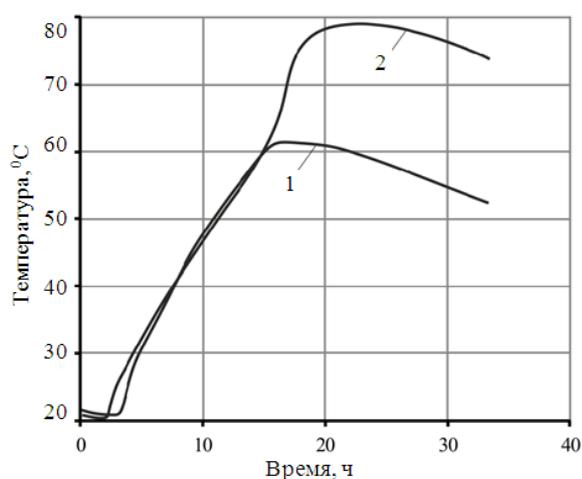


Рис. 2. Влияние массы композиции на изменение температуры реакционной смеси: 1 – масса композиции 100 г, 2 – масса композиции 200 г

Как видно из рис. 2, при увеличении массы в 2 раза температура реакционной смеси в процессе отверждения увеличивается с 62 до 79°C . При этом время жизни композиций составляет 15 мин, что позволяет проводить заливочные работы в течении данного времени. Установлено, что в случае большей массы (200 г) наблюдается эффект, подобный предварительному подогреву в центре, что происходит вследствие плохой теплопроводности смеси. Массы реакционной смеси, расположенные ближе к стенкам формы отверждаются с меньшей скоростью, чем композиция в центре, которая, как показано на рисунке, нагревается интенсивнее. Из данных зависимостей, представленных на рис. 2 можно утверждать, что процесс отверждения в обоих случаях протекает по одним закономерностям. Весь процесс, протекающий от момента смешения, можно разделить на три этапа: этап резкого нарастания температуры, этап постоянного нарастания температуры реакционной смеси и этап снижения температуры.

На первом этапе увеличение массы композиции в 2 раза приводит к росту скорости нарастания температуры смеси от $2,6$ до $3,0^\circ\text{C}$ за минуту. Характер нарастания температуры одинаков в обоих случаях. Можно предположить, что в этот период суммарное тепловыделение включает не только теплоту реакции эпокси-групп и аминогрупп, а и теплоты межмолекулярной и внутримолекулярной перегруппировки, а также теплоту взаимной ориентации реакционноспособных функциональных групп олигомеров и отвердителей. Также можно утверждать, что именно на этом этапе, который длится 15 (100 г) и 20 (200 г) минут, происходит пространственное формирование будущей сетчатой структуры полимера. Второй этап начинается через 15 минут после смешения (для композиции 100 г) и через 20 минут (для композиции 200 г). Длится около 5 минут в обоих случаях. Закономерность снижения температуры на третьем этапе в обоих случаях носит одинаковый характер. В суммарное тепловыделение на втором и третьем этапах, по-видимому, вносят теплоты реакций эпокси- и циклокарбонатных групп олигомеров с аминогруппами отвердителя (образование шивок), а также теплоты движения отдельных сегментов и меж- и внутримолекулярных взаимодействий.

6. Выводы

Таким образом, на основании проведенных экспериментальных исследований было показано, что для регулирования и управления процессом изготовления вибропоглощающих изделий на основе эпоксиуретановых полимерных композиций, отверждаемых аминами и получаемых методом заливки в формы, необходимо учитывать следующие технологические особенности и физико-химические закономерности.

В процессе отверждения на начальной стадии в эпоксиуретановых полимерных композициях удельное тепловыделение и температура реакционной смеси, а, значит, жизнеспособность и скорость отверждения в значительной степени зависят от природы отвердителя (ДЭТА, ПЭПА) и реакционноспособных олигомеров (ЭД-20, ОЦК), а также наличия наполнителя (АМ-1-300 и ПМ-234). Установлено, что использование

реакционноспособного олигомера ОЦК и дисперсных минеральных наполнителей позволяет значительно (в 2–2,5 раза) снизить максимальное удельное тепловыделение и температуру реакционной смеси в процессе отверждения. Применение менее функционального отвердителя ПЭПА также способствует уменьшению тепловых эффектов в системе.

Экспериментально показано, что технологические характеристики эпоксиуретановых полимерных композиций, а именно, жизнеспособность, удельное

тепловыделение, температура реакционной смеси и скорость процесса отверждения коррелируют между собой и могут быть использованы как критерии для регулирования и управления процессом заливок.

Установлено, что при увеличении массы композиции с 100 до 200 г, так называемый «эффект массы» проявляется только в том, что процесс отверждения протекает при более высоких температурах (на 17 °С), а характер изменения температурных характеристик реакционной смеси в процессе отверждения остается неизменным.

Литература

1. Гладких, С. Н. Новые заливочные компаунды на основе модифицированных эпоксидных смол [Текст] / С. Н. Гладких, Л. И. Кузнецова // *Авиакосмическая техника и технология*. – 2004. – № 3. – С. 14–20.
2. Гладких, С. Н. Новые конструкционные вибро, ударопрочные клеи [Текст] / С. Н. Гладких, Л. И. Кузнецова, Т. С. Осипова и др. // *Авиакосмическая техника и технология*. – 2003. – № 4. – С. 7–14.
3. Stockhausen, J. Selecting the Right Potting Compound for Your Application [Electronic resource] / J. Stockhausen, C. Mee Clenac // USA, 2012. – Available at: http://www.elantas.it/fileadmin/_migrated/content_uploads/ELANTAS-Potting-Compound-Brochure_01.pdf
4. Danchenko, Yu. M. The dispersion filled vibration-absorbing epoxyurethane polymer compositions for vibration isolation systems [Text] / Yu. M. Danchenko, Yu. V. Popov, A. V. Skripinets // *European Applied Sciences*. – 2013. – Vol. 2, Issue 107. – P. 23–26.
5. System szyny w otulinie EDILON Corkelast ERS [Электронный ресурс] // *Kraków, 2015*. – Available at: <http://www.tines.pl/pl/kolej/menu-kolej-systemy/ers-system-szyny-w-otulinie.html>
6. Кочергин, Ю. С. Влияние компонентного состава и режимов отверждения на износостойкость эпоксидных композитов [Текст] / Ю. С. Кочергин, В. В. Золотарева, Т. И. Григоренко // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2013. – № 3. – С. 69–73.
7. Ли, Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам [Текст]: справочное издание / Х. Ли, К. Невилл; пер. с англ. под ред. Н. В. Александрова. – М.: Энергия, 1973. – 415 с.
8. Полоз, А. Ю. Особенности экзотермической реакции отверждения износостойких эпоксидных композиций полиаминами [Текст] / А. Ю. Полоз, С. Г. Лишицкий, С. Н. Куценко // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2013. – № 6. – С. 61–65.
9. Попов, Ю. В. Исследование адгезионно-прочностных свойств вибропоглощающих эпоксиуретановых полимеров [Текст] / Ю. В. Попов, А. В. Скрипинец, Р. А. Быков [и др.] // *Коммунальное хозяйство міст*. – 2013. – № 107. – С. 139–143.
10. Универсальный калориметрический комплекс для анали за тепловыделения вяжущих и бетонов [Текст]: VII міжн. нав. ук.-техн. конф. / *Метрологія та вимірювальна техніка: матеріали*. – Харків, 2010. – С. 286–289.
11. Попов, Ю. В. Исследование технологических свойств олигомер-олигомерных композиций, содержащих эпоксидные и циклокарбонатные группы [Текст] / Ю. В. Попов, А. В. Кондратенко, Н. В. Саенко и др. // *Науковий вісник будівництва*. – 2011. – № 66. – С. 228–231.
12. Kandola, B. K. Studies on the effect of different levels of toughener and flame retardants on thermal stability of epoxy resin [Text] / B. K. Kandola, B. Biswas, D. Price, A. R. Horrocks // *Polymer Degradation and Stability*. – 2010. – Vol. 95. – P. 144–152. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.040
13. Napuarachchi, T. D. Multiwalled carbon nanotubes and sepiolite nanoclays as flame retardants for polylactide and its natural fibre reinforced composites [Text] / T. D. Napuarachchi, T. Peijs // *Composites*. – 2010. – Vol. 41, Issue 8. – P. 954–963. doi: 10.1016/j.compositesa.2010.03.004