

УДК 541.6

Термостабільність епоксидних композитів, отверднених поліетиленполіаміном

В.В. Бойко¹, Т.В. Дмитрієва¹, В.І. Бортницький¹, Ю.Р. Ебіч², О.Ю. Полоз²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

²ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»
8, пр. Гагаріна, Дніпропетровськ, 49005, Україна

Методом піролітичної мас-спектрометрії досліджено термостабільність ненаповнених і наповнених карбідом кремнію епоксидних композитів на основі діанової смоли ЕД-20 з добавками дигліцидилового етеру діетиленгліколю залежно від параметрів процесу отверднення їх поліетиленполіаміном. Встановлено механізм термодеструкції епоксидних композитів. Показано, що температура термообробки композитів (60–140 °С) впливає на їхні структурні параметри тривимірної сітки та температуру склування.

Ключові слова: епоксидний композит, поліетиленполіамін, термостабільність, іонний фрагмент, термограма, режим термообробки.

Вступ.

Сучасний рівень розвитку техніки характеризується застосуванням складного обладнання, багато деталей якого експлуатуються за умов інтенсивної дії абразивного середовища: ґрунтові насоси, флотаційні машини, гідроциклони, землесоси та ін. [1]. Це обладнання найбільш інтенсивно піддається абразивному (ерозійному) зношуванню, часто потребує ремонту і простоє при заміні зношених деталей [2]. У зв'язку з цим зростають вимоги до експлуатаційної витривалості деталей і вузлів із полімерних, зокрема, епоксидних композитів [3–6].

При ерозійному зношуванні поверхні полімерного матеріалу внаслідок удару часток (піску в ґрунтових насосах, пульпи в гідроциклонах та ін.) підвищення температури у виникаючому локальному місці розігріву може досягати декількох сотень градусів [7, 8], тобто такі удари абразивних часток можуть призводити до піролітичних перетворень полімерних деталей у місцях локальних розігрівів. Отже, ерозійне зношування полімерних матеріалів не є чисто механічним, а включає і їх термічні перетворення. Тому за рівних умов більш стійкими до зношування будуть композити з підвищеною термічною витривалістю.

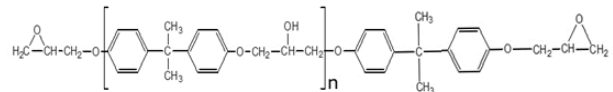
Для отримання епоксидних композитів найчастіше використовують за енергозберігаючою технологією реакцію отверднення епоксидних смол поліамінами за звичайної температури [9, 10] з наступним доотвердненням за температури 80–120 °С протягом 2–4 год. Незважаючи на широке застосування поліамінів для отверднення найбільш поширеної промислової смоли ЕД-20, практично відсутні дані впливу цих параметрів

процесу отверднення на термостабільність композитів.

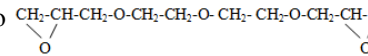
У цьому зв'язку метою цієї роботи є дослідження термостабільності епоксидних композитів залежно від параметрів процесу отверднення.

Експериментальна частина.

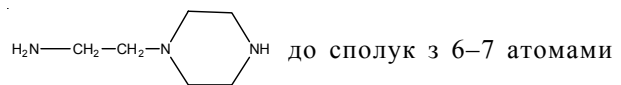
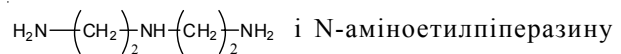
Предметом дослідження були епоксидні композити на основі діанової смоли ЕД-20 (дигліцидиловий етер бісфенолу з $M_n=430$):



з добавками 10 мас.ч. як активного розріджувача аліфатичної епоксидної смоли – дигліцидилового етеру діетиленгліколю



які отримували при отвердненні поліетиленполіаміном (10 мас.ч.) за режимами: за температури 20 °С протягом 24 год з доотвердненням за температури 60–140 °С протягом 3 год., а також за комбінованим режимом (80 + 100 °С). При цьому враховували, що поліетиленполіамін (ПЕПА) є сумішшю лінійних і розгалужених етиленових поліамінів з широкою полідисперсністю [10]: лінійні продукти від діетилентриаміну



до сполук з 6–7 атомами

нітрогену в ланцюзі та розгалужені заміщені діаміни.

Термостабільність ненаповнених композитів порівнювали із термостабільністю стійкого до зношування високонаповненого (600 мас. ч.) карбідом кремнію композиту, який отримували при твердненні ПЕПА за комбінованим режимом.

Термостабільність епоксидних композитів та їхніх складових компонентів визначали методом піролітичної мас-спектрометрії, який дає змогу оцінити структурні характеристики полімерних матеріалів, виходячи зі складу продуктів та їх терморозкладання [11, 12]. Крім того, можливість визначення складу газів, що утворюються під час піролізу досліджуваних об'єктів, дає змогу визначити «слабкі місця» в структурі полімерних молекул (композицій), що необхідно для підвищення їхньої термічної стійкості [13].

Дослідження проводили на мас-спектрометрі МХ-1321, який забезпечує визначення компонентів газових сумішей в діапазоні масових чисел 1–4000 у відповідності з методикою, описаною в [14]. Обробку мас-спектрів летких продуктів термодеструкції об'єктів дослідження здійснювали за допомогою комп'ютерної програми, яка дає можливість реєструвати інтенсивність кожного газоподібного продукту за інтегральною площею під відповідним піком. Вивчали температурну залежність зміни інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції досліджуваних об'єктів (загальний іонний струм – J), склад іонних фрагментів, що утворюються при терморозкладанні зразків за

різних температур. Інтенсивність (J) виділення окремих летких продуктів (іонних фрагментів) відображали в умовних одиницях.

Отримані мас-спектри продуктів деструкції порівнювали з мас-спектрами каталогів [15, 16].

Температуру склування композитів визначали термомеханічним методом на установці, що складається з термометра ТК-500, програмного регулятора БТП-78, електронної вимірювальної системи М-217 і самописного потенціометра. Вимірювання проводили на циліндричних блокових зразках за навантаження 0,75 МПа і швидкості нагрівання 4 °С/хв. Концентрацію міжвузлових ланцюгів розраховували за даними термомеханічних вимірювань за методикою [17].

Ступінь тверднення композитів визначали методом золь-гель аналізу за вмістом золь-фракції та коефіцієнтом зшивання. Зразки отверднених композитів екстрагували ацетоном при кип'ятінні в апараті Сокслета протягом 6 год. Коефіцієнт зшивання (γ) розраховували за формулою [18]: $\gamma = (1/S^{0.5}-1)/(1-S)$, де S – вміст золь-фракції.

Результати дослідження та їх обговорення.

На рисунку наведені термограми вихідних компонентів композицій, з яких видно, що з епоксидної діанової смоли ЕД-20 (крива 1) починають виділятися леткі продукти за температури 100 °С з відносно повільною швидкістю і максимумом за температури 337 °С (30 іонних фрагментів, табл.1); після чого загальний іонний

Таблиця 1. Температура розкладання, загальний іонний струм і кількість іонних фрагментів при піролізі компонентів епоксидних композицій та композитів (за різних режимів тверднення)

Об'єкти дослідження	$T, ^\circ\text{C}$	J , ум. од.	K , од.
Епоксидна діанова смола ЕД-20	300	77	25
	337	100	33
Епоксидна аліфатична смола	120	136	41
	320	62	36
ПЕПА	180	185	58
	320	33	30
Епоксидні ненаповнені композити (режим тверднення)			
Зразок 1 (20 °С x 24 год + 60 °С x 3 год)	330	207	83
Зразок 2 (20 °С x 24 год + 80 °С x 3 год)	330	194	103
Зразок 3 (20 °С x 24 год + 100 °С x 3 год)	330	204	84
Зразок 4 (20 °С x 24 год + 120 °С x 3 год)	327	274	107
Зразок 5 (20 °С x 24 год + 140 °С x 3 год)	330	217	96
Зразок 6 (20 °С x 24 год – без доотверднення)	330	224	104
Зразок 7 (20 °С x 24 год + 80 °С x 2,4 год + 100 °С x 2,3 год)	330	197	101
Наповнений композит (режим тверднення)			
Зразок 8 (20 °С x 24 год + 80 °С x 2,4 год + 100 °С x 2,3 год)	323	33	30

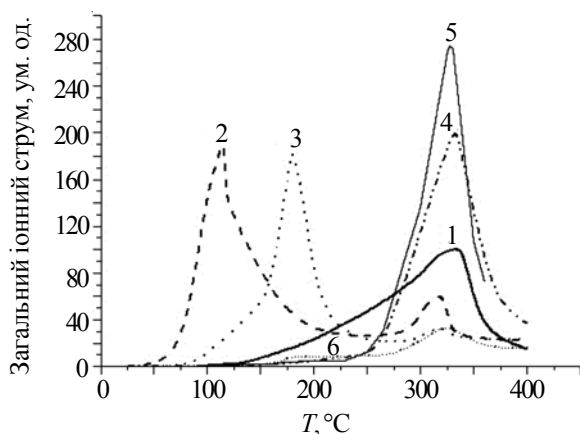


Рисунок. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких компонентів при піролізі: 1 – епоксидна діанова смола ЕД-20; 2 – епоксидна аліфатична смола; 3 – ПЕПА; 4 – зразок композиту 1; 5 – зразок композиту 4; 6 – зразок композиту 8

струм утворення летких продуктів різко зменшується зі 100 ум. од. (337 °С) до 34 ум. од. (360 °С) і далі до 15 ум. од. (400 °С). В області максимуму відбувається, очевидно, деструкція основного ланцюга смоли, і в мас-спектрі за температури 337 °С рееструються 33 іонних фрагменти з масовими числами $m/z=268$; 29; 340; 326; 31; 18; 57; 27; 119; 213; 341; 325; 361 (табл. 2).

Очевидно, термодеструкція епоксидіанової смоли ЕД-20 починається по зв'язку $-C-O-C-$ біля бензолного

кілця з утворенням радикала $-CH_2-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-$, фраг-

ментів $HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-$ ($m/z=213$),

$-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ ($m/z=268$) з наступним

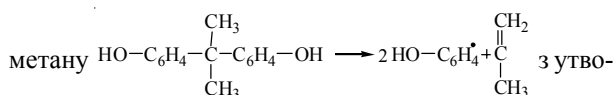
Таблиця 2. Масові числа іонних фрагментів, їхній склад і питома інтенсивність виділення в мас-спектрах при піролізі епоксидної діанової смоли ЕД-20, епоксидної аліфатичної смоли та поліетиленполіаміну

m/z	Іонний фрагмент	$I \cdot 10^{-3}$, ум. од.				
		ЕД-20 337 °С	аліфатична смола		ПЕПА	
			120 °С	320 °С	180 °С	320 °С
15	CH_3 ; NH	-	0,31	0,22	0,19	0,07
17	OH ; NH_3	0,08	0,05	0,18	0,21	0,12
18	H_2O ; NH_4	0,39	0,31	0,96	1,72	0,65
27	C_2H_3	0,19	0,73	0,29	0,24	0,11
28	CO ; C_2H_4	0,09	0,59	0,40	0,74	0,31
29	C_2H_5 ; CHO	0,67	4,03	0,63	0,26	0,07
31	CH_2OH	0,41	2,09	0,54	-	-
41	C_2HO ; C_2H_3N	0,08	0,28	0,22	0,18	0,12
42	C_2H_4N	-	-	-	0,70	0,25
43	CH_2-CH- ; C_2H_5N \ / O	0,06	0,78	0,75	0,52	0,15
44	CO_2 ; CH_3CHO ; CH_2CHOH ; CH_3CH_2-NH-	0,08	0,49	0,44	5,59	0,41
45	CH_3CHOH ; C_2H_7N	-	3,82	1,13	0,22	0,03
55	C_3H_3O ; $C_2H_3N_2$; C_3H_5N	0,06	0,12	0,18	0,17	0,07
56	C_3H_4O ; $C_2H_4N_2$; C_3H_6N	-	0,11	0,08	1,39	0,17
57	$-CH_2-CH-CH_2-$; $C_2H_5N_2$; C_3H_7N \ / O	0,36	2,53	0,35	0,30	0,11
58	$-CH_2-O-CH_2-$; CH_2- ; $C_2H_6N_2$; C_3H_8N	-	0,47	0,18	0,46	0,10
59	$-CH_2-O-CH_2-$; CH_3	-	0,52	0,24	-	-
70	$C_3H_2O_2$; C_4H_8N	-	0,24	-	0,69	0,09
71	$C_3H_3O_2$; C_4H_9N	-	0,44	0,08	0,24	0,04
72	$C_3H_4O_2$	-	0,12	-	-	-
73	$CH_2-CH-CH_2-O-$; $C_3H_9N_2$; \ / O $C_4H_{11}N$	-	0,61	0,09	2,59	0,04
85	$C_4H_9N_2$; $C_5H_{11}N$	-	-	-	0,40	0,07

Продовження таблиці 2.

m/z	Іонний фрагмент	I · 10 ⁻³ , ум.од.				
		ЕД-20 337 °С	аліфатична смола		ПЕПА	
			120 °С	320 °С	180 °С	320 °С
86	CH ₃ -O-C ₂ H ₄ -O- C ₂ H ₄ -; C ₄ H ₁₀ N ₂ ; C ₅ H ₁₂ N			-	0,24	-
87	CH ₂ -CH-CH ₂ -O-CH ₂ - \ / O C ₄ H ₁₁ N ₂ ; C ₅ H ₁₃ N	-	0,31	0,14	0,48	-
89	C ₄ H ₉ O ₂	-	0,18	0,10	-	-
99	C ₄ H ₃ O ₃ ; C ₅ H ₁₁ N ₂ ; C ₆ H ₁₃ N	-	0,34	-	1,88	0,13
100	C ₄ H ₄ O ₃ ; C ₅ H ₁₂ N ₂ ; C ₆ H ₁₄ N	-	0,91	0,02	0,21	-
101	C ₄ H ₅ O ₃ ; C ₅ H ₁₃ N ₂ ; C ₆ H ₁₅ N	-	0,33	0,09	0,11	-
109	OC ₆ H ₄ OH	-	-	-	-	-
113	C ₆ H ₁₃ N ₂	-	-	-	0,27	-
116	C ₇ H ₄ N ₂	-	-	-	0,56	-
119	C ₇ H ₄ OCH ₃	0,16	-	-	-	-
142	C ₈ H ₆ N ₃	-	-	-	0,44	-
159	C ₉ H ₉ N ₃	-	-	-	0,11	-
185	C ₉ H ₂₁ N ₄	-	-	-	0,07	-
213	ОН C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₂ C ₆ H ₆	0,12	-	-	-	-
268	C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄ O C ₃ H ₅ OH	2,31	-	-	-	-
326	C ₂₁ H ₂₆ O ₃	0,54	-	-	-	-
340	C ₂₂ H ₂₈ O ₃	0,56	-	-	-	-
341	C ₂₂ H ₂₉ O ₃	0,12	-	-	-	-

відновленням бісфенолу А $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ ($m/z=228$). Потім відбувається розщеплення аліфатичної частини молекули з утворенням фрагментів $-\text{C}_2\text{H}_5$ ($m/z=29$), $-\text{CH}_2\text{OH}$ ($m/z=31$), $-\text{CH}_2-\text{CHOH}$ ($m/z=44$) та розрив зв'язку у бісфенолі А по атому вуглецю дифеніл-



ренням фенольних залишків. Продуктами розкладання є також CO ($m/z=28$), CO_2 ($m/z=44$) та H_2O ($m/z=18$).

Виділення летких продуктів при піролізі епоксидної аліфатичної смоли $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2$ починається вже за температури 50 °С (рисунок, крива 2), і за 116 °С на термограмі спостерігається перший пік з загальним іонним струмом 192 ум. од. (табл. 1). За температури 120 °С у мас-спектрі цієї речовини реєструється 41 іонний фрагмент. В основному це низькомолекулярні леткі продукти, що утворюються як за рахунок відриву кінцевих груп (леткі з $m/z= 43, 45, 73, 87$), так і при деструкції аліфатичної частини молекул смоли (леткі з $m/z= 29, 31, 55, 58, 59, 89, 99, 100, 101$) (табл. 2). В області температур 300–325 °С спостерігали другий інтервал газовиділення з максимумом за температури 320 °С. На цій стадії термодеструкції утворюються такі самі іонні фрагменти, як і на першій, тільки в меншій

кількості (табл. 1) і з меншою питомою інтенсивністю (табл. 2).

Для ПЕПА спостерігали дві температурні області виділення летких продуктів з максимумами за температури 180 і 320 °С, причому загальний іонний струм утворення летких продуктів на другій стадії терморозкладання майже в 6 разів нижчий у порівнянні з першою, на якій виділяються висококиплячі складові. Характерними іонними фрагментами для цієї речовини є леткі з $m/z=44(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}-)$; 70 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$); 85 ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$); 99 ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$; $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_2$); 100 ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2$; $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}$) і 101 ($\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_2$; $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$).

Наповнювач композицій карбід кремнію – термостабільна сполука, що розкладається за температури, значно вищої 400 °С.

Термограми піролізу композитів до та після доотверднення показали, що вони мають одну область термодеструкції в інтервалі 250–325 °С з максимумами за 300 °С для композиту до термоотверднення і 308 °С після його доотверднення. При цьому виділення летких продуктів з композиту до термоотверднення (його тверднення тільки за режимом за температури 20 °С протягом 24 год) починається вже від температури 150 °С, в той час як для композиту з доотвердненням починається вище температури 225 °С.

Як видно з рисунка, на відміну від вихідних компонентів, для всіх досліджених композитів спостерігається незначне виділення летких продуктів до температури 250 °С, термодеструкція зразків відбувається в більш вузькому, ніж для смоли ЕД-20, температурному

Таблиця 3. Склад іонних фрагментів і питома інтенсивність їх виділення в мас-спектрах при піролізі епоксидних композитів різного ступеня тверднення

m/z	Іонний фрагмент	I·10 ⁻³ , ум. од.							
		№ зразка композиту							
		1	2	3	4	5	6	7	8
		330 °C	330 °C	330 °C	330 °C	330 °C	330 °C	330 °C	323 °C
15	CH ₃ ; NH	0,44	0,47	0,42	0,62	0,48	0,51	0,48	0,07
17	OH; NH ₃	0,36	0,99	0,33	1,06	0,79	0,52	0,50	0,14
18	H ₂ O; NH ₄	1,89	2,57	1,91	2,63	2,06	2,60	2,35	0,89
27	C ₂ H ₃	0,59	0,60	0,55	0,79	0,57	0,63	0,57	0,09
28	CO; C ₂ H ₄	0,74	0,88	0,68	0,97	0,74	0,90	0,90	0,05
29	C ₂ H ₅ ; CHO	0,68	0,69	0,69	0,90	0,68	0,72	0,66	0,08
31	CH ₂ OH	0,32	0,31	0,31	0,47	0,32	0,39	0,32	0,03
39	C ₃ H ₃ ; C ₂ HN	0,81	0,77	0,72	1,13	0,75	0,86	0,81	0,12
40	C ₃ H ₄ ; C ₂ H ₂ N	0,29	0,30	0,29	0,40	0,28	0,31	0,35	0,01
41	C ₂ HO; C ₂ H ₃ N	0,51	0,64	0,51	0,71	0,50	0,60	0,54	0,14
42	C ₂ H ₄ N	0,66	0,64	0,69	0,82	0,64	0,82	0,74	0,09
43	CH ₂ -CH-; C ₂ H ₅ N \ / O	0,95	1,12	0,95	1,47	1,01	1,08	1,04	0,28
44	CO ₂ ; CH ₃ CHO; CH ₂ CHOH; CH ₃ CH ₂ NH-	0,71	1,00	0,70	1,00	0,76	0,86	0,89	0,22
45	CH ₃ CHOH; C ₂ H ₇ N	0,59	0,73	0,60	0,93	0,68	0,72	0,74	0,11
55	C ₃ H ₃ O; C ₂ H ₃ N ₂ ; C ₃ H ₅ N	0,34	0,42	0,36	0,54	0,37	0,44	0,41	0,07
56	C ₃ H ₄ O; C ₂ H ₄ N ₂ ; C ₃ H ₆ N	0,28	0,36	0,31	0,43	0,28	0,36	0,33	0,05
57	-CH ₂ -CH-CH ₂ ; C ₂ H ₅ N ₂ ; C ₃ H ₇ N \ / O	0,25	0,33	0,24	0,38	0,26	0,34	0,32	0,10
58	-CH ₂ -O-CH ₂ - CH ₂ -; C ₂ H ₆ N ₂ ; C ₃ H ₈ N	0,24	0,33	0,26	0,39	0,24	0,39	0,34	-
71	C ₃ H ₃ O ₂ ; C ₄ H ₉ N	0,04	0,11	0,07	0,12	0,08	0,11	0,11	
94	C ₆ H ₆ O	1,74	2,08	1,58	2,46	1,83	2,10	2,27	0,39
119	C ₇ H ₄ OCH ₃	0,63	0,76	0,57	0,95	0,62	0,78	0,70	0,10
134	ізопропенілфенол	0,62	0,90	0,63	1,09	0,70	0,88	0,85	0,12
213	ОН C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₂ C ₆ H ₆	0,50	0,61	0,56	0,83	0,60	0,59	0,67	0,11
228	ОН C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₂ C ₆ H ₆ CH ₃	0,13	0,19	0,10	0,18	0,12	0,16	-	-

діапазоні (250–375 °C) з максимумом за 330 °C (для ненаповненого композиту 4 – за 327 °C та наповненого композиту 8 – за 323 °C), що підтверджує наявність зшитих структур. Водночас спостерігається підвищення питомої інтенсивності летких продуктів (табл. 3). Можна припустити, що відбувається перерозподіл міцності зв'язків між атомами та групами атомів полімерної системи.

Всі ненаповнені композити мають однаковий набір перших 10 найбільш інтенсивних іонних фрагментів, що само собою зрозуміло, адже композити мають однаковий склад і відрізняються тільки режимом термообробки (табл. 4). Слід зазначити, що в мас-спектрах цих об'єктів дослідження відсутні іонні фрагменти з великими m/z, що характерні для вихідної смоли ЕД-20 (m/z= 268; 325; 326; 340; 361). У той же час фіксуються сліди газоподібних продуктів з m/z= 119 і 213, що свід-

чить про наявність у композитах незв'язаних молекул смоли ЕД-20, що доведено золь-гель аналізом (табл. 5).

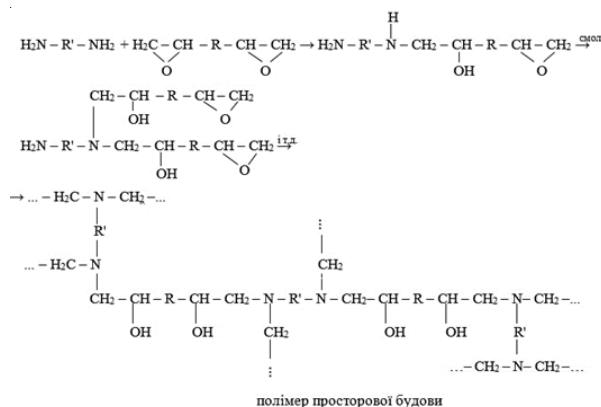


Схема. Хімічна будова досліджуваних композитів

Таблиця 4. 10 основних іонних фрагментів у мас-спектрах досліджених об'єктів

$m/z / I \cdot 10^{-3}$, ум.од									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ЕД-20, 337 °С									
268 / 2,31	29 / 0,67	340 / 0,56	326 / 0,54	31 / 0,41	18 / 0,39	57 / 0,36	27 / 0,19	119 / 0,16	213, 341 / 0,12
Аліфатична епоксидна смола, 320 °С									
45 / 1,13	18 / 0,96	43 / 0,75	29 / 0,63	31 / 0,54	44 / 0,44	28 / 0,40	57 / 0,35	27 / 0,29	59 / 0,24
ПЕПА, 320 °С									
18 / 0,65	44 / 0,41	28 / 0,31	42 / 0,25	56 / 0,17	43 / 0,15	99 / 0,13	17 / 0,12	41 / 0,12	57, 27 / 0,11
Зразок 1, 330 °С									
18 / 1,89	94 / 1,74	43 / 0,95	39 / 0,81	28 / 0,74	44 / 0,71	29 / 0,68	42 / 0,66	119 / 0,68	134 / 0,62
Зразок 2, 330 °С									
18 / 2,57	94 / 2,08	43 / 1,12	44 / 1,00	17 / 0,99	134 / 0,90	28 / 0,88	39 / 0,77	45 / 0,73	42 / 0,64
Зразок 3, 330 °С									
18 / 1,91	94 / 1,58	43 / 0,95	39 / 0,72	44 / 0,70	42, 29 / 0,69	28 / 0,68	134 / 0,63	45 / 0,60	119 / 0,57
Зразок 4, 327 °С									
18 / 2,63	94 / 2,46	43 / 1,47	39 / 1,13	134 / 1,09	17 / 1,06	44 / 1,00	28 / 0,97	119 / 0,95	45 / 0,93
Зразок 5, 330 °С									
18 / 2,06	94 / 1,83	43 / 1,01	17 / 0,79	44 / 0,76	39 / 0,75	28 / 0,47	134 / 0,70	45, 29 / 0,68	119 / 0,62
Зразок 6, 330 °С									
18 / 2,60	94 / 2,10	43 / 1,08	28 / 0,90	134 / 0,88	39, 44 / 0,86	42 / 0,82	119 / 0,78	45, 29 / 0,72	27 / 0,63
Зразок 7, 330 °С									
18 / 2,35	94 / 2,27	43 / 1,04	28 / 0,90	44 / 0,89	134 / 0,85	39 / 0,81	45 / 0,74	119 / 0,70	213 / 0,67
Зразок 8, 323 °С									
18 / 0,89	94 / 0,39	43 / 0,28	17 / 0,14	44 / 0,14	39 / 0,12	45 / 0,11	213 / 0,11	57 / 0,10	119 / 0,10

Згідно з даними табл. 5, композит без термообробки має значний вміст золь-фракції і, відповідно, рідкозшиту тривимірну сітку, що призводить до низького значення

температури склування і зменшення температурного діапазону експлуатації композитів. Температура термообробки композитів (60–140 °С) впливає на струк-

Таблиця 5. Структурні параметри епоксидних композитів на основі смоли ЕД-20, отверджених ПЕПА

№ зразка композиту	Режим доотвердження	Вміст золь-фракції, %	Коефіцієнт зшивання	Температура склування, °С	Молекулярна маса міжвузлових ланцюгів, г/моль
Ненаповнені композити					
1	60 °С × 3 год	3,58	4,44	73	4950
2	80 °С × 3 год	3,07	4,86	95	2740
3	100 °С × 3 год	2,18	5,90	115	1358
4	120 °С × 3 год	2,01	6,18	115	1318
5	140 °С × 3 год	3,74	4,33	116	2922
6	без доотвердження	13,96	1,95	70	6717
7	комбінований: 80 °С + 100 °С	0,32	16,73	118	920
Наповнений композит					
8	комбінований: 80 °С + 100 °С	0,21	20,87	130	-

турні параметри їх тривимірної сітки та температуру склування: для зменшення частки незшитих молекул, а також для підвищення рівня експлуатаційних властивостей композитів слід проводити термообробку за більш м'яких температурних умов (80–100 °С), що і доведено застосуванням комбінованого режиму термообробки.

З даних табл. 4 видно відсутність леткого продукту з $m/z=99$, що реєструється в мас-спектрі ПЕПА, натомість з'являються іонні фрагменти з $m/z=94$ (другий за інтенсивністю), 39 і 134, яких немає в спектрах вихідних сполук.

Аналізуючи мас-спектри та виходячи із ймовірної хімічної будови досліджуваних композитів (схема) можна припустити, що їх термодеструкція відбувається з розривом зв'язку –С–О–С– у молекулі смоли ЕД-20 з утворенням більш коротких фрагментів ізопропенілфенолу ($m/z=134$), вуглеводню з двома подвійними зв'язками одного атома карбону –СН=СН=СН₂ ($m/z=40$), фенолу ($m/z=94$), а також зв'язку –С–N–С– на відповідних ділянках тривимірної сітки.

Помітне зростання виділення летких компонентів при піролізі наповненого композиту (зразок 8) починається за температури 275 °С (рисунок, крива б). Його загальний іонний струм в 2,5 раза менший, ніж для смоли ЕД-20 за однакової кількості летких продуктів. Це свідчить про значне підвищення термостабільності наповненої композиції.

Висновки.

Терморозкладання епоксидних композитів на основі діанової смоли ЕД-20, отверднених поліетиленполіаміном, спостерігається в інтервалі температур 250–325 °С, при проведенні термообробки його початок зсувається на 75 °С.

Термодеструкція епоксидних композитів відбувається з розривом зв'язку –С–О–С– у молекулі смоли ЕД-20 і зв'язку –С–N–С– у структурі тривимірної сітки.

Для зменшення вмісту золь-фракції в епоксидних композитах і підвищення рівня експлуатаційних властивостей слід проводити їх термообробку за температури 80–100 °С.

Література

1. Пенкин Н.С., Капралов Е.П. Повышение износостойкости горно-обогатительного оборудования. – М.: Недра, 1992. – 265 с.
2. Хрущов М.М., Бабичев М.А. Абразивное изнашивание. – М.: Наука, 1970. – 270 с.
3. Ягер М. // Композитный мир. – 2010. – № 29. – С.6-15.
4. Полоз О.Ю., Липицький С.Г., Куценко С.М., Семенець О.А., Ебич Ю.Р. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 1. – С. 75-80.
5. Durand J. M., Vardavoulias M, Jeandin M. // Wear. – 1995. – № 181–183. – Р. 833–839.
6. Axen N., Jacobson S. // Wear. – 1994. – № 174. – Р. 187–189.
7. Дырда В.И., Чижик Е.Ф., Кияшко В.И., Карачабан Н.Г. Резиновые детали в инженерной практике. – Днепропетровск: Поліграфіст, 1998. – 303 с.
8. Дырда В.И. // Проблемы прочности. – 1982. – №7. – С. 102-104.
9. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. / Пер. с англ. под ред. Н.В. Александрова. – М.: Энергия, 1973. – 410 с.
10. Бобылев В.А. // Композитный мир. – 2006. – № 4. – С. 20-24.
11. Хмельницький Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1980. – 280 с.
12. Терентьев П.Б. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: Высшая школа, 1979. – 223 с.
13. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. / Пер. с англ. – М.: Мир, 1967. – 328 с.
14. Рябов С.В., Бойко В.В., Бортницький В.І., Дмитрієва Т.В. та ін. // Укр. хім. журн. – 2009. – 75, № 11. – С. 58-62.
15. Гордон А., Форд Р. Спутник химика / Пер. с англ. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
16. Каталог сокращенных масс-спектров. – Новосибирск: Наука, 1981. – 187 с.
17. Парамонов Ю.М., Артемов В.Н., Клебанов М.С. // Реационноспособные олигомеры и полимерные материалы на их основе. – М.: НПО «Пластик», 1976. – Вып. III. – С. 81-87.
18. Новаков И.А., Чалых А.Е., Нистратов А.В., Фролова В.И., Хасбиуллин Р.Р. // Пласт. массы. – 2011. – № 6. – С. 18-22.

Надійшла до редакції 8 квітня 2014 р.

Термостабильность эпоксидных композитов, отверждённых полиэтиленполиамином

В.В. Бойко¹, Т.В. Дмитриева¹, В.И. Бортницький¹, Ю.Р. Ебич², А.Ю. Полоз²

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

²ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»

8, пр. Гагарина, Днепропетровск, 49005, Украина

Методом пиролитической масс-спектрометрии исследовано термостабильность ненаполненных и наполненных карбидом кремния эпоксидных композитов на основе диановой смолы ЭД-20 с добавками диглицидилового эфира диэтиленгликоля в зависимости от параметров процесса отверждения их полиэтиленполиамином. Установлен механизм термодеструкции эпоксидных композитов. Показано, что температура термообработки композитов (60–140 °С) влияет на структурные параметры их трехмерной сетки и температуру стеклования.

Ключевые слова: эпоксидный композит, полиэтиленполиамин, термостабильность, ионный фрагмент, термограмма, режим термообработки.

Thermostability of epoxide compounds hardened by polyethylenpolyamine

V.V.Boyko¹, T.V. Dmitrieva¹, V.I. Bortnitskii¹, Yu.R. Ebich², A.Yu. Poloz²

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

The state higher education institution “Ukrainian State University of Chemical Engineering”

8, Gagarina av., Dnipropetrovsk, 49005, Ukraine

Thermal mass-spectrometry (TMS) has been employed to investigate a processes of thermal destruction of unadulterated and filled with the silicon carbide epoxide compounds based on the dian resin ED-20 with addition of diglycidol ether diethylene glycol depending on parameter epoxy cure by the polyethylenpolyamine. A thermodestruction mechanism of epoxide compounds are explained. It is shown that a temperature of compounds heat treatment has an influence on structural characteristics of their trimerous net and a temperature of glass transition.

Key words: epoxide compound, polyethylenpolyamine, thermostability, ionic fragment, thermogram, procedure of heat treatment.