

УДК 543.632.542:667.638:667.637.22

А.Ю. Полоз, С.Г. Липицкий, С.Н. Кущенко, Ю.Р. Эбич, Е.А. Иванова

ОСОБЕННОСТИ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИАМИНАМИ

ООО „Новые технологии”, г. Днепропетровск

ГВУЗ „Украинский государственный химико-технологический университет”, г. Днепропетровск

Определено влияние основных составляющих эпоксидных износостойких композитов – разбавителей, наполнителей различной природы на протекание экзотермической реакции отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 полиэтиленполиамином. Установлено положительное влияние на снижение температуры экзотермической реакции отверждения, приводящее к повышению жизнеспособности композиций, уменьшению внутренних напряжений, олигоэфиракрилатов и повышенных количеств карбида кремния; определены износостойкость и физико-механические свойства композитов.

Введение

В современной технике применяется сложное оборудование, многие детали которого эксплуатируются в условиях интенсивного воздействия абразивной среды: грунтовые насосы, флотационные машины, грохоты, гидроциклоны, земснаряды и др. [1–5]. Это оборудование наиболее подвержено абразивному износу, требует частого планово-предупредительного ремонта и имеет значительные простои при замене вышедших из строя частей соответствующих механизмов. В этой связи возрастают требования к износостойкости защитных покрытий, деталей и узлов из полимерных, в частности, эпоксидных композитов [6–8].

Для износостойких эпоксидных композитов, применяемых для ремонта и изготовления разнообразных деталей, широко используются эпоксидные диановые смолы, отверждаемые полиаминами по энергосберегающей технологии при 20°C с последующим доотверждением

при 80–120°C [9–10]. Данная реакция отверждения является экзотермической [9,11] с возможным повышением температуры до 200°C и выше, что снижает жизнеспособность композиций и приводит к возникновению значительных внутренних напряжений, появлению трещин и вздутий в изделиях, особенно крупногабаритных, при их формировании и эксплуатации.

Несмотря на широкое применение эпоксидных композиций такого состава практически отсутствуют данные о влиянии различных активных добавок (разбавители, наполнители и др.), вводимых в композиции для регулирования их свойств, на протекание экзотермической реакции отверждения, износостойкость и физико-механические свойства композитов.

В этой связи целью данной работы явилось установление влияния активных добавок на протекание экзотермической реакции отверждения эпоксидной диановой смолы ЭД-20 полиэтиленполиамином (ПЭПА) и ее вклад в свой-

ства износостойких композитов.

Экспериментальная часть

Предметом исследования являлись эпоксидные композиции на основе промышленной смолы ЭД-20 – ГОСТ 10587-84 (ММ=490, содержание эпоксидных групп 21,8 мас.%) с добавлением 10 мас.ч. разбавителей (низковязкие эпоксидные смолы: анилиновая ЭА – ТУ 2225-546-00203521-98; диглицидиловый эфир диэтиленгликоля – ТУ 2225-390-04872688-98; олигоэфиракрилаты марок: ТГМ-3 – ТУ 2226-235-04873044-2002, МГФ-9 – ТУ 113-00-05761643-27-92), 20–300 мас.ч. дисперсных наполнителей различной природы и твердости по шкале Мооса [3] (оксид хрома, диоксид титана, кварц молотый, карбид бора, карбид кремния, нитрид кремния, нитрид бора, гипс и др.), отверждаемые стехиометрическим количеством ПЭПА.

Эпоксидные композиции готовили путем перемешивания, ПЭПА вводили в конце смешения при температуре 20–25°C. Готовые композиции заливали в соответствующие формы и отверждали при 20°C. Экзотермическую реакцию отверждения изучали в массе с использованием постоянного количества смолы (на 50 г смолы ЭД-20) и применением термокомплекса, снабженного термopарой, дисплеем, на который выводилась температура в объеме композиции. Показания температуры снимали через каждые 2 мин с фиксацией максимальной температуры реакции и ее спада.

При обработке данных изменения температуры экзотермической реакции отверждения

находили время начала гелеобразования путем экстраполяции на ось абсцисс касательной к экспериментальной кривой подъема температуры композиции в основном периоде (рис. 1). Скорость изменения температуры в основном периоде реакции отверждения (°C/мин) определяли по изменению температуры от точки гелеобразования до точки с максимальной температурой реакции с учетом времени данного периода реакции.

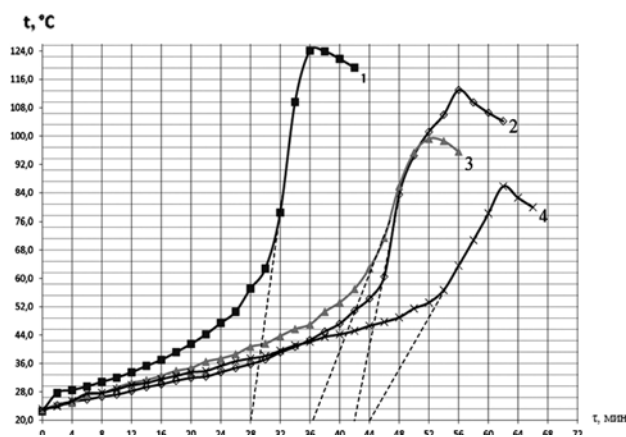


Рис. 1. Влияние разбавителей (10 мас.ч.) на протекание экзотермической реакции отверждения эпоксидной смолы ЭД-20: 1 – диглицидиловый эфир диэтиленгликоля; 2 – без разбавителя; 3 – МГФ-9; 4 – ЭА

Температуру стеклования композитов определяли термомеханическим методом [12] на установке, состоящей из термокриокамеры

Таблица 1
Влияние разбавителей (10 мас.ч.) и наполнителей (20 мас.ч.) на параметры экзотермической реакции взаимодействия эпоксидной смолы ЭД-20 с полиэтиленполиамином

| Активная добавка | Параметры экзотермической реакции | | |
|-------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|--|
| | максимальная температура, °C | время гелеобразования, мин | скорость изменения температуры в главном периоде, °C/мин |
| Разбавители | | | |
| Без разбавителя | 113,0 | 36 | 3,52 |
| Диглицидиловый эфир диэтиленгликоля | 124,1 | 28 | 8,38 |
| ЭА | 85,8 | 42 | 2,75 |
| ТГМ-3 | 58,8 | 44 | 3,35 |
| МГФ-9 | 99,2 | 42 | 4,22 |
| Наполнители | | | |
| Без наполнителя | 124,1 | 28 | 8,38 |
| Кварц молотый | 70,3 | 42 | 1,33 |
| Оксид хрома | 100,7 | 52 | 3,66 |
| Диоксид титана | 79,8 | 58 | 1,58 |
| Нитрид бора | 91,7 | 36 | 2,73 |
| Нитрид кремния | 118,3 | 36 | 7,53 |
| Карбид бора | 73,8 | 57 | 1,35 |
| ТУ N 330 | 56,3 | 44 | 0,59 |
| Гипс | 42,2 | 35 | 0,96 |

ТК-500, программного регулятора температуры БТП-78, электронной измерительной системы М-217 и самопишущего потенциометра. Измерения проводили на цилиндрических образцах при нагрузке 0,75 МПа, скорость нагрева составляла 4°С/мин.

Износостойкость эпоксидных композитов оценивали в условиях жесткого газоабразивного износа потоком песка с размерами частиц 0,5–0,9 мм и относительным содержанием влаги не более 0,15% при скорости 76 м/с согласно ГОСТ 23.201-78 на центробежном ускорителе твердых частиц ЦУК-3М под разными углами атаки абразива: 15°, 30°, 45°, 60° и 90°. Физико-механические испытания проводили согласно действующим стандартам. Испытания композитов выполняли после отверждения образцов по режиму: 20°С×24 ч+100°С×3 ч.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и в табл. 1 представлено влияние разбавителей на изменение экзотермической реакции отверждения эпоксидных композиций. Как видно, введение диглицидилового эфира диэтиленгликоля приводит к повышению температуры экзотермической реакции отверждения, уменьшению времени гелеобразования до 28 мин. Наименьший подъем температуры реакции и увеличение времени гелеобразования, а соответственно и жизнеспособности композиций, обеспечивают олигоэфиракрилаты ТГМ-3, МГФ-9 и эпоксианилиновая смола ЭА.

Введение наполнителей различной природы в небольших количествах (20 мас.ч.) позволяет в широком интервале варьировать максимальную температуру экзотермической реакции (рис. 2) и ее скорость (табл. 1). Эффект снижения температуры экзотермической реакции возрастает при использовании повышенных количеств наполнителей (рис. 3). Следовательно, изменение природы вводимых наполнителей и разбавителей является эффективным способом

управления экзотермической реакцией отверждения и свойствами эпоксидных композитов (табл. 2,3).

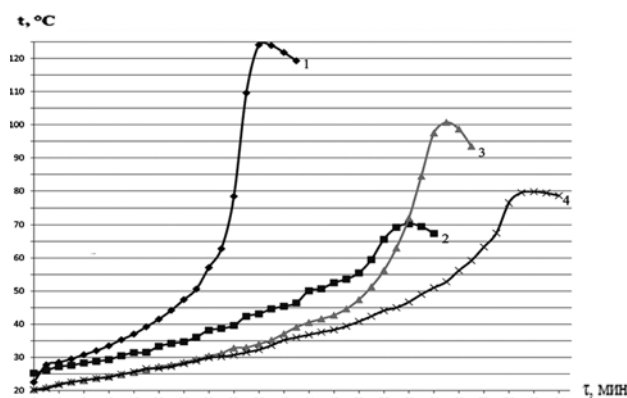


Рис. 2. Влияние наполнителей (20 мас.ч.) на протекание экзотермической реакции отверждения эпоксидной смолы ЭД-20: 1 – без наполнителя; 2 – кварц молотый; 3 – оксид хрома; 4 – диоксид титана

Представленные данные могут быть интерпретированы исходя из известных эффектов, связанных с присутствием наполнителя [13]:

- 1 – снижение подвижности молекул исходной композиции в граничном слое, что приводит к снижению скорости и соответственно температуры экзотермической реакции;
- 2 – каталитическое влияние поверхности наполнителя, повышающее скорость реакции на начальном этапе;
- 3 – изменение теплофизических характеристик композиции, что приводит к смещению максимума экзотермического эффекта при отверждении и температуры стеклования композитов;
- 4 – уменьшение подвижности макромолекул в отвержденном композите, способствующее повышению температуры стеклования.

Таблица 2
Влияние разбавителей на износостойкость при газоабразивном износе и физико-механические свойства эпоксидных композитов на основе смолы ЭД-20

| Наименование показателей | | Разбавители | | | |
|--|-----------------|-------------------------------------|-------|-------|-------|
| | | диглицидиловый эфир диэтиленгликоля | ЭА | ТГМ-3 | МГФ-9 |
| Интенсивность износа при углах атаки абразива, см ³ /кг | 15 ⁰ | 4,5 | 6,2 | 2,9 | 6,8 |
| | 30 ⁰ | 9,2 | 18,4 | 9,6 | 22,7 |
| | 45 ⁰ | 11,2 | 24,9 | 13,5 | 23,2 |
| | 60 ⁰ | 8,6 | 18,1 | 11,5 | 17,3 |
| | 90 ⁰ | 3,9 | 8,4 | 6,2 | 7,6 |
| Ударная вязкость, кДж/м ² | | 12,1 | 7,4 | 7,9 | 5,9 |
| Прочность при растяжении, МПа | | 26,3 | 15,1 | 21,7 | 15,7 |
| Прочность при изгибе, МПа | | 80,2 | 75,0 | 78,8 | 75,8 |
| Прочность при сжатии, МПа | | 122,3 | 132,6 | 144,7 | 149,0 |

Влияние абразивостойких наполнителей (300 мас.ч.) на износостойкость при газоабразивном износе и физико-механические свойства эпоксидных композитов на основе смолы ЭД-20

| Наименование показателей | | Наполнители | | | | |
|--|-----------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|---|
| | | Карбид бора В ₄ С | Карбид кремния SiC | | | Нитрид кремния Si ₃ N ₄ |
| | | | мелкодисперсный F-1000 | крупнодисперсный F-14 | полидисперсного состава | |
| Интенсивность износа при углах атаки абразива, см ³ /кг | 15 ⁰ | 16,1 | 8,5 | 1,1 | 1,8 | 12,7 |
| | 30 ⁰ | 39,0 | 15,0 | 4,7 | 4,3 | 13,7 |
| | 45 ⁰ | 57,4 | 21,3 | 5,0 | 7,5 | 23,6 |
| | 60 ⁰ | 63,4 | 25,7 | 6,6 | 9,2 | 33,9 |
| | 90 ⁰ | 84,6 | 30,1 | 6,8 | 9,9 | 38,0 |
| Ударная вязкость, кДж/м ² | | 2,6 | 8,5 | 1,9 | 4,2 | 5,4 |
| Прочность при растяжении, МПа | | 11,7 | 23,9 | 11,1 | 24,8 | 15,6 |
| Прочность при изгибе, МПа | | 40,5 | 76,1 | 30,0 | 70,0 | 80,3 |
| Прочность при сжатии, МПа | | 130,3 | 165,7 | 63,2 | 164,3 | 241,1 |
| Температура стеклования, °С | | 119 | 118 | 109 | 130 | 124 |

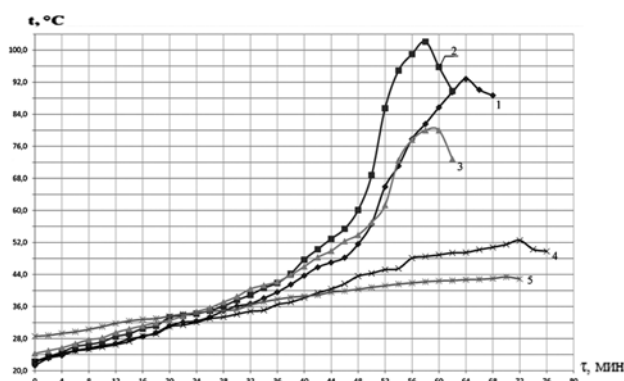


Рис. 3. Влияние концентрации наполнителя (мас.ч.) – карбида кремния F-1000 на протекание экзотермической реакции отверждения эпоксидной смолы ЭД-20: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 100; 5 – 300

Параметры 1,2 вызывают отличия в начальной стадии отверждения ненаполненной и наполненной композиций. Величина температуры экзотермической реакции определяется параметрами 1,2,3. При этом определяющими являются параметры 1,3, и температура экзотермической реакции смещается в область более низких температур.

В отвержденной системе величина температуры стеклования (T_c) определяется в данных системах густотой пространственной сетки. Параметры 1,2 изменяют этот показатель противоположно, а параметры 3,4 приводят к увеличению T_c , что и наблюдается для наполненных различными наполнителями композитов.

Протекание экзотермической реакции отверждения ЭД-20 полиэтиленполиамином влияет на свойства эпоксидных композитов (табл. 2,3). Из изученных разбавителей наилуч-

шие физико-механические свойства и износостойкость композитам обеспечивают диглицидиловый эфир диэтиленгликоля и олигоэфиракрилат ТГМ-3 (табл. 2); из рассмотренных наполнителей – с максимальной твердостью по шкале Мооса наиболее эффективным оказался карбид кремния (табл. 3).

Интересным является влияние степени дисперсности наполнителя – карбида кремния на температуру стеклования, физико-механические свойства и износостойкость при газоабразивном износе под действием частиц песка под разными углами атаки (табл. 3). Укрупнение частиц карбида кремния приводит к определенному разуплотнению структуры и, как результат, к снижению температуры стеклования и физико-механических свойств композитов. В то же время для износостойкости композитов наблюдается противоположная зависимость, связанная с положительным влиянием твердых укрупненных износостойких частиц наполнителя. Использование карбида кремния полидисперсного состава способствует повышению износостойкости композитов при сохранении на достаточном высоком уровне их физико-механических свойств.

Таким образом, выбирая соответствующий разбавитель, наполнитель можно регулировать температуру экзотермической реакции отверждения эпоксидных композиций, их жизнеспособность, износостойкость и физико-механические свойства композитов.

Разработанные ООО «Новые технологии» высоконаполненные износостойкие эпоксидные композиции имеют хорошие технологические свойства и применяются при ремонте грунтовых, шламовых насосов, изготовлении гидроциклонов с высоким ресурсом работоспособности.