
УДК 691.678.544

**ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ МАЛИХ ДОМШОК ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ ТА
КРЕМНІЙОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН НА ПРОЦЕСИ ТВЕРДІННЯ
ЕПОКСИАМІННИХ ЗВ'ЯЗУЮЧИХ**

Инж. О. С. Барабаш, кандидати техн. наук Ю. В. Попов, Ю. М. Данченко (ХНУБА)

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МАЛЫХ ДОБАВОК ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ И
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ПРОЦЕССЫ ОТВЕРЖДЕНИЯ
ЭПОКСИАМИННЫХ СВЯЗУЮЩИХ**

Инж. Е. С. Барабаш, кандидаты техн. наук Ю. В. Попов, Ю. М. Данченко (ХНУСА)

**STUDY OF INFLUENCE OF SMALL ADDITIVES OF SURFACTANTS AND
ORGANOSILICON COMPOUNDS ON CURING PROCESSES OF EPOXYAMINE
BINDERS**

O. S. Varabash, phd. tehn. Yu. V. Popov, Yu. M. Danchenko

Проведено комп'ютерне моделювання взаємодії модифікуючих добавок з твердником, результати якого дають зрозуміти, яким чином хімічна природа поверхнево-активних речовин і кремнійорганічних сполук впливає на процес твердіння епоксидного олігомеру.

Ключові слова: епоксидні зв'язуючі, поверхнево-активні речовини, кремнійорганічні сполуки, міжмолекулярні взаємодії, твердіння.

Проведено комп'ютерне моделювання взаємодії модифікуючих добавок з отвердителем, результати якого дають поняття, яким образом химическая природа поверхностно-активных веществ и кремнийорганических соединений влияет на процесс отверждения эпоксидного олигомера. Установлено, что в зависимости от кислотно-основных свойств ПАВ они способны ускорять или замедлять процесс течения реакции отверждения.

Ключевые слова: эпоксидные связующие, поверхностно-активные вещества, кремнийорганические соединения, межмолекулярные связи, отверждение.

Specificity of processing of epoxy oligomers is a combination of curing and manufacturing processes. Therefore, it is extremely important to know the kinetics of the oligomer-polymer transition to create optimal technological curing regimes and to produce polymer epoxy with the specific properties. For this purpose a computer simulation of the interaction of modifying additives with a hardener has been conducted. The obtained data indicate that the speed of the process of structuring epoxy compositions at the initial stage depends on the chemical structure, the level of their intermolecular interaction with ED-20 and amine hardeners. It has been found that, depending on the acid-base properties of the surfactant, they are capable of accelerating or slowing down the flow of the curing reaction.

Keywords: epoxy binders, surfactants, organosilicon compounds, intermolecular interaction, curing.

Вступ. При використанні в будівництві епоксидних полімерних композиційних матеріалів у вигляді захисних покриттів, клеїв, заливних і просочувальних компаундів, волокнисто-армованих пластиків та інших функціональних матеріалів значну роль відіграє можливість управляти технологічними властивостями епоксидних полімерних матриць і композитів. Специфіка переробки епоксидних олігомерів (зокрема при отриманні захисних покриттів) полягає в поєднанні процесів затвердіння і виготовлення виробів. Тому при їх переробці надзвичайно важливо знати кінетику переходу олігомер-полімер, так як без цього неможливе раціональне управління процесом нанесення покриттів на субстрат, створення оптимальних технологічних режимів затвердіння й отримання покриттів із заданими властивостями [1].

Аналіз останніх досліджень. Відомо, що поліетиленполіамін взаємодіє з кінцевими епоксидними групами за

рахунок міграції рухомих атомів водню аміногруп [2]. В епоксиамінних композиціях відбуваються перетворення, які переводять епоксидні олігомери в полімери зі зшитою структурою за рахунок взаємодії між епоксидними й аміногрупами. Для пришвидшення реакції зшивання, для рівномірності її перебігу при низьких температурах використовують різноманітні добавки, а саме: поверхнево-активні речовини (ПАР) [3-5] і кремнійорганічні сполуки (КОС) [6-8], які не вбудовуються в структуру кінцевого полімеру і залишаються в матеріалі в низькомолекулярному вигляді [9,10]. Використання таких добавок може істотно впливати на значення ефективної енергії активації.

Визначення мети та задач досліджень. З огляду на недостатній обсяг інформації, метою роботи було дослідження впливу малих домішок поверхнево-активних і кремнійорганічних добавок на кінетику затвердіння епоксидного олігомеру.

Основна частина досліджень. Як об'єкти дослідження обрано епоксидіановий олігомер марки ЕД-20 та аліфатичний амінний твердник поліетиленполіамін (ПЕПА). Як ПАР обрані: катіоноактивні (КПАР) АМА (алкілтриметиламоній хлорид) і ЦТАХ (цетриамоній хлорид), аніоноактивні (АПАР) АБС (алкілбензо-сульфонат натрію) і ЛТС (лауретсульфат натрію); а також неіоногенний (НПАР) Амірол М (алкілоламід жирних кислот касторової олії) та фторований Tridol. Як кремнійорганічні сполуки використовували α , ω -біс (триметилсилокси) – олігодиметилсилоксани ПМС-10 та ПМС-400 і α , ω -біс (гідрокси) - олігодиметилсилоксан

СКТН з кінцевими гідроксильними групами.

Усі дослідження проводилися з додаванням 0,5 мас.ч. модифікуючих добавок. Процес затвердіння вивчали в інтервалі температур 303-323 К діелектричним методом, основаним на реєстрації зміни питомого об'ємного електроопору ρ_v , реакційної маси й оцінки швидкості реакції зі зростання цієї величини [11]. За допомогою цього методу визначено умовну швидкість реакції затвердіння $\Delta \lg \rho_v / \Delta t$ і енергію активації процесу на початковій стадії. Усі результати експериментальних випробовувань подано у табл. 1.

Таблиця 1

Умовні кінетичні характеристики початкової стадії процесу твердіння досліджуваних епоксидних систем

Добавка	Умовна швидкість процесу твердіння модифікованого епоксиолімеру на початковій стадії за температури, $^{\circ}\text{C} \cdot 10^{-2}$			Ефективна енергія активації, кДж/моль	Параметр кислотності рКа
	30	40	50		
ЕД-20 без добавок	1,13	1,89	3,16	44,3	
Tridol	0,95	1,645	3,68	57,6	7,2
ЦТАХ	1,32	1,76	2,15	22,4	5,0
АБС	0,73	1,59	2,67	55,2	10,0
ПМС-10	1,14	1,77	2,27	30,6	6,5
АМА	1,24	1,87	3,1	39,5	3,5
Амірол М	0,55	1,70	3,39	76,4	8,2
ПМС-400	1,33	2,15	2,61	29,9	6,5
СКТН	1,2	1,71	2,69	35,3	6,5

З наведених даних видно, що умовна енергія активації процесу затвердіння епоксиолімеру ЕД-20 аліфатичним аміном ПЕПА становить 44,3 кДж/моль і ця величина близька до значень інших авторів, де величина ефективної енергії для

епоксиамінних систем становить 46-60 кДж/моль [12].

Параметри твердіння модифікованих епоксиамінних композицій поліетиленполіамін на початкових стадіях показують, що ПАР і КОС дещо інгібують або каталізують швидкість перебігу реакції.

За температури випробування 30 °С аніоноактивний АБС (35) і неіоногенні Tridol (16) і Амірол М (51) уповільнюють перебіг реакції затвердіння епоксидного олігомеру твердником ПЕПА на 35, 16 і 51 % відповідно.

Аналіз результатів, поданих у табл. 1, також показав таку закономірність: поверхнево-активні речовини, які характеризуються менш кислотними властивостями, ніж АБС, Амірол М і Tridol з $pK_a = 7,2-10$, уповільнюють процес твердіння, катіоноактивні АМА і ЦТАХ із сильнокислими властивостями з $pK_a = 3-5$ приводять до деякого пришвидшення процесу твердіння і знижують E_a .

Як відомо, ступінь каталітичного впливу залежить від природи і хімічної будови ПАР [13]. Отримані дані свідчать про те, що полярні групи тетраалкіламонію КПАР каталізують процес твердіння. Дослідження впливу четвертинних

амонієвих основ на процес розкриття епоксидної групи при наявності амінного твердника [14] так само підтверджують отримані результати.

Становило інтерес дослідити взаємодію модифікуючих добавок з амінным твердником.

За допомогою пакета для молекулярного моделювання хімічних систем Hyperchem проведено комп'ютерне моделювання взаємодії модифікуючих добавок із ЕД-20 та твердником і за результатами моделювання вихідних молекул і міжмолекулярних комплексів визначено такі параметри: міжмолекулярна відстань і дипольні моменти – одні з головних характеристик, які визначають природу (полярність) і міцність міжмолекулярних взаємодій, а також енергію їх взаємодії. Умовні позначення атомів у моделях молекул ЕД-20, ПАР, КОС та амінної групи подано на рис. 1.

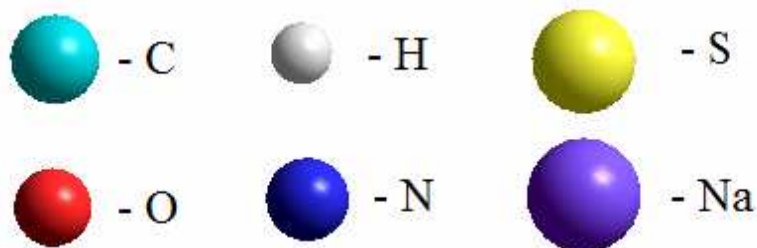


Рис. 1. Умовні позначення атомів

Через те, що на початковій стадії затвердіння відбувається подовження і розгалуження ланцюга, у якому беруть участь, в основному, первинні аміногрупи, як модельна молекула твердника була обрана молекула етиламіну. Результати комп'ютерного моделювання взаємодії модифікуючих добавок з етиламином, а саме енергія взаємодії, дипольний момент і міжмолекулярна відстань, подані в табл. 2.

У результаті комп'ютерного моделювання було визначено, що молекула

Амірол М орієнтується гідроксильною групою до ОН-групи ЕД-20 (рис. 2), тобто блокує гідроксогрупу епоксидолігомеру, яка зазвичай є каталізатором взаємодії «епоксид-амін», що швидше за все обумовлює такий сильний вплив Амірол М на кінетику процесу. Енергія взаємодії молекул Амірол М та твердника, що дорівнює 0,01 кДж/моль, говорить про досить слабкий, можливо дисперсійний зв'язок.

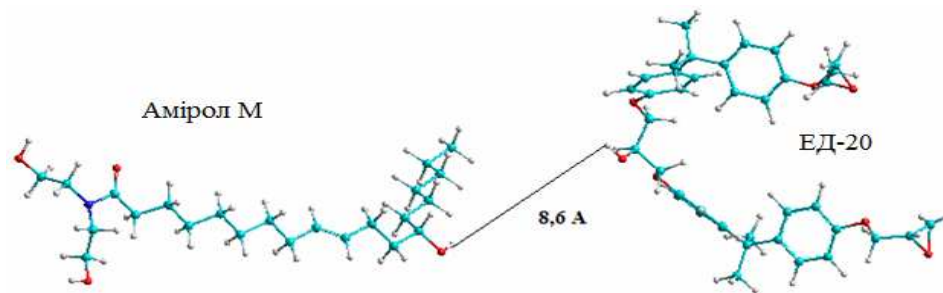


Рис. 2. Взаємодія молекул Амірол М з ЕД-20

Таблиця 2

Результати комп'ютерного моделювання взаємодії модифікуючих добавок з ЕД-20 та твердником

ДОБАВКА	$E_{\text{взаєм}} \text{ із ЕД-20,}$ кДж/моль	$E_{\text{взаєм}} \text{ із твердником,}$ кДж/моль	Дипольний момент, μ, D
ЕД-20	65,58		2,76
Твердник		-0,12	1,36
АМА	-11,83	0,13	9,16
ЦТАХ	-11,04	0,03	9,11
АБС	-5,06	1,06	6,52
ЛТС	-5,43	0,98	5,51
СКТН	1,38	-14,25	2,75
ПМС	-0,83	-4,64	0,23
Амірол М	0,04	-0,01	5,27

У випадку з таким АПАР, як АБС, спостерігається блокування епоксидної групи олігомеру сильно полярною електроннодонорною сульфатною групою, що міститься в його молекулі (рис. 3). Крім того, АБС має основну реакцію середовища із значенням $pK_a = 9,5-10$. Це так само може обумовлювати інгібування процесу твердіння епоксидолігомеру із введенням АПАР.

Комп'ютерне моделювання взаємодії КПАР з амінним твердником показало, що між цими молекулами існують дуже слабкі, дисперсійні взаємодії (табл. 2). Однак наявність сильних міжмолекулярних взаємодій КПАР з ЕД-20 відповідно знижують міжмолекулярні взаємодії між молекулами ЕД-20, і, крім того, було показано, що КПАР, на відміну від інших добавок найефективніше знижують в'язкість епоксидолігомеру [15], внаслідок

чого, імовірно, збільшується концентрація «вільних» молекул ЕД-20 і полегшується процес розкриття епоксидної групи, і реакція твердіння проходить швидше. При цьому величина ефективної енергії активації зменшується, що говорить про те, що перебіг процесу твердіння в таких умовах цілком імовірно буде сприяти формуванню полімерної матриці до гелеутворення в більш рівномірних умовах і, отже, утворенню більш однорідної структури з меншими залишковими напруженнями.

Твердіння епоксиамінних композицій при наявності кремнійорганічних добавок проходить за великих швидкостей у порівнянні з чистим олігомером ЕД-20. Комп'ютерне моделювання показало, що кремнійорганічні добавки мають дуже сильні внутрішньомолекулярні взаємодії і слабо реагують з молекулами ЕД-20.

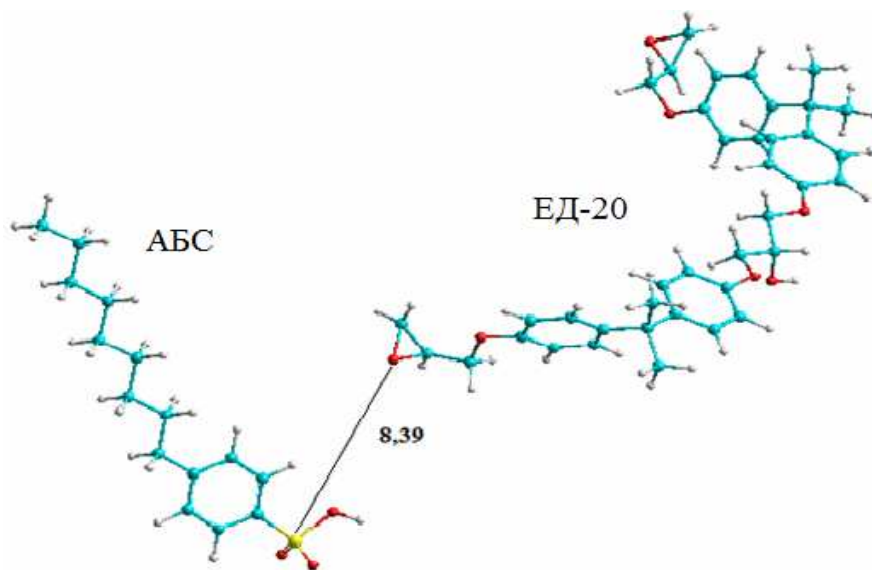


Рис. 3. Взаємодія молекул АБС з ЕД-20

У той же час КОС мають порівняно сильні міжмолекулярні взаємодії з етиламіном. При цьому, як видно з рис. 4, молекула етиламіну орієнтується неполярним вуглеводневим радикалом

щодо молекул ПМС і СКТН, що може призвести до посилення реакційної здатності аміногрупи з епоксидною групою олігомеру.

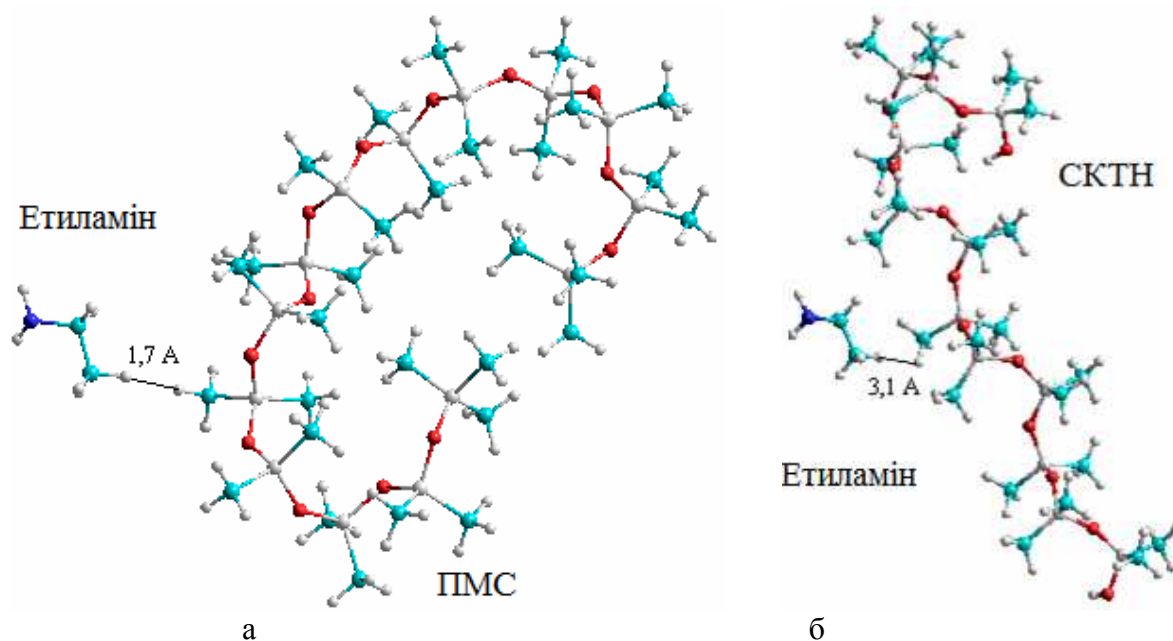


Рис. 4. Взаємодія аміноної групи твердника і молекул кремнійорганічних добавок:
а – ПМС; б – СКТН

Як видно з табл. 2, КОС дещо пришвидшують процес твердіння (ПМС-400) або мало впливають на швидкість

твердіння, при цьому цей процес супроводжується зниженням величини умовної енергії активації.

Висновки з проведених досліджень і перспективи, подальший розвиток у даному напрямку. Проведені дослідження впливу хімічної будови ПАР та КОС на взаємодію із аміним твердником і на процес твердіння епоксидного олігомеру при наявності цих добавок. Отримані дані свідчать про те, що АПАР, які характеризуються підвищеною основністю ($pK_a = 10$) та здатні блокувати епоксидну групу, а також НПАР (Амірол М), що екранує каталітично-активну гідроксильну групу у молекулі ЕД-20 у 1,5-2 рази уповільнює процес твердіння та підвищує

ефективну енергію активації реакції. У той же час при додаванні до епоксиамінного зв'язуючого КОС, що характеризуються слабкими кислотними властивостями, підвищеною енергією взаємодії з аміним твердником і слабким з ЕД-20, майже не змінюють швидкість твердіння і процес проходить при знижених значеннях енергії активації, що зазвичай сприяє утворенню однорідної і менш напруженої структури. Подальші дослідження доцільно спрямувати на вивчення утвореної структури та експлуатаційних властивостей отриманих матеріалів.

Список використаних джерел

1. Берлин, А. А. Основы адгезии полимеров [Текст] / А. А. Берлин, В. Е. Басин. – М.: Химия, 1974. – 392 с.
2. Козлов, П. В. Физико-химические основы пластификации полимеров [Текст] / П. В. Козлов, С. П. Папков. – М.: Химия, 1982. – 224 с.
3. Гапанович, Л. И. Регулирование физико-механических и технологических свойств полимерных пленкообразующих с помощью поверхностно-активных веществ [Текст] / Л. И. Гапанович // ЛКМ. – 1990. – №6. – С. 24-27.
4. Веселовский, Р. А. Регулирование свойств клеев с помощью поверхностно-активных веществ [Текст] / Р. А. Веселовский // Полимеры-80. – К.: Наук. думка, 1980. – С. 121-129.
5. Саратовцева, Н. Д. Влияние ПАВ на процессы структурообразования и физико-механические свойства полиэфирных композиций [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 – Строительные материалы и изделия / Н. Д. Саратовцева. – М., 1982. – 23 с.
6. Использование кремнийорганических соединений в качестве модификаторов эпоксидных композиций [Текст] / А. А. Ефремов, А. И. Загидуллин, М. В. Колпакова [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. – 2008. – № 4. – С. 12-17.
7. Полякова, Л. В. Влияние легирующих веществ на свойства эпоксидных полимеров [Текст] / Л. В. Полякова, В. П. Меньшутин, М. С. Акутин // Пластические массы. – 1981. – №2. – С. 25-26.
8. Эпоксипуретановые олигомеры, модифицированные функционализированными Si-содержащими соединениями [Текст] / Л. Н. Яценко, Т. Т. Тодосийчук, В. Н. Лемешко [и др.] // Олигомеры-2009: Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров. – Волгоград, 2009. – С. 190.
9. Мошинский, Л. Я. Эпоксидные смолы и отвердители [Текст] / Л. Я. Мошинский. – Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. – 370 с.
10. Jackson W. J. Antiplasticization. II. Characteristics of antiplasticizers / W. J. Jackson, J.R. Caldwell // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1967. – Vol. 11. – №2. – P. 211-226.
11. Исследование кинетики отверждения эпоксидных смол ангидридами [Текст] / Г. Т. Коган, Л. Я. Мошинский, Л. Г. Несоленная [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1968. – Т. 10А. – №1. – С.62-69.
12. Строганов, В. Ф. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров [Текст] / В. Ф. Строганов. – Казань: КХТИ, 1985. – С. 26-31.

13. Карат, Л. Д. Изучение направления раскрытия эпоксидного цикла в реакциях амидов карбоновых кислот с α -оксидами [Текст] / Л. Д. Карат, В. И. Стрельцов, О. Н. Карпов // Пластические массы. – 1995. – № 4. – С. 17-18.

14. Ли, Г. Справочное руководство по эпоксидным смолам [Текст] / Г. Ли, М. Невилл. – М.: Энергия, 1973. – 416 с.

15. Барабаш, Е. С. Влияние ПАВ и кремнийорганических добавок на вязкостные свойства эпоксидного олигомера [Текст] / Е. С. Барабаш, Ю. В. Попов // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХНУБА ХОТВ АБУ. – 2014. – № 3 (77). – С. 103-106.

Барабаш Олена Сергіївна, інженер кафедри загальної хімії Харківського національного університету будівництва та архітектури. Тел.: (093) 9219423. E-mail: elenol90@gmail.com.

Попов Юрій Вікторович, канд. техн. наук, доцент кафедри загальної хімії Харківського національного університету будівництва та архітектури. Тел.: (095) 7112931. E-mail: iupopov@gmail.com.

Данченко Юлія Михайлівна, канд. техн. наук, доцент кафедри загальної хімії Харківського національного університету будівництва та архітектури. Тел.: (066) 3224745. E-mail: u_danchenko@ukr.net.

Barabash Olena, Engineer, Department of General Chemistry, Kharkiv National University of Civil Engineering and Architecture. Tel.: (093) 9219423. E-mail: elenol90@gmail.com.

Popov Yuriy, PhD. Sc. Associate Professor, Department of General Chemistry, Kharkiv National University of Civil Engineering and Architecture. Tel.: (095) 7112931. E-mail: iupopov@gmail.com.

Danchenko Yuliya, PhD. Sc. Associate Professor, Department of General Chemistry, Kharkiv National University of Civil Engineering and Architecture. Tel.: (066) 3224745. E-mail: u_danchenko@ukr.net.

Стаття прийнята 26.06.2017 р.