

Научная статья
05.16.09 Материаловедение
УДК 620.22:678.686
doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.01.025

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ В ПРОЦЕССЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ АМИННЫМ ОТВЕРДИТЕЛЕМ

Снежана Александровна Хапёрских¹, Елена Сергеевна Ананьева²,
Алеся Андреевна Коркина³

^{1,2,3} Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия

¹ snezhana_v@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2204-3469>

² eleana2004@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5768-3912>

³ alesia.markova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4887-1679>

Аннотация. Кинетика процесса отверждения эпоксидных смол различна. Эта зависимость выражена в стехиометрическом отверждении аминных отвердителей и эпоксидных смол. Авторами был проведен анализ термических кривых эпоксидно-диановой смолы ЭД-22 с отвердителем ПЭПА разной концентрации без наполнителей, с целью определения временного интервала при использовании смолы в качестве основы полимерного покрытия для продукции сельхозиндустрии.

Метод термического анализа в исследовании температурного интервала стеклования композиции основан на регистрации изменений температур нагрева и охлаждения композиции во времени. Проведен анализ механизмов гелеобразования и стеклования смолы. В ходе анализа полученных кривых установлено, что процесс стеклования ЭД-22 и ПЭПА, при любой концентрации отвердителя, состоит из трех стадий. Каждый этап (стадия) характеризуется своей скоростью гелеобразования, а также температурой, при которой эта скорость максимальна. Вторая стадия стеклования является самой быстротечной, как по времени, так и по диапазону температур. Самая продолжительная стадия – третья, которая является завершающей стадией стеклования. На основании полученных термокривых даны рекомендации по использованию эпоксидно-диановой смолы в технологическом процессе производства при нанесении покрытий. Стоит отметить, что полученные данные термического анализа не учитывают модифицирование композиции. Результатом чего может стать смещение термических кривых как в область более высоких температур, так и в область сокращения/увеличения временного интервала протеканию реакции.

Ключевые слова: эпоксидно-диановая смола, ЭД-22, полиэтиленполиамин, ПЭПА, полимерный материал, термический анализ, термопара, стеклование, гелеобразование, экзотермическая реакция, структурообразование.

Для цитирования: Хапёрских С.А., Ананьева Е.С., Коркина А.А. Особенности структурообразования эпоксидной смолы в процессе отверждения аминным отвердителем // Ползуновский вестник. 2021. №1. С. 179-186. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.01.025.

Original article

STRUCTURE FORMATION FEATURES OF EPOXY RESIN DURING CURE PROCESS WITH AMINE HARDENER

Snezhana A. Khaperskikh¹, Elena S. Anan'eva², Alesya A. Korkina³

^{1,2,3} Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

¹ snezhana_v@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2204-3469>

² eleana2004@mail.ru, [https://orcid.org/0000- https://orcid.org/0000-0001-5768-3912](https://orcid.org/0000-https://orcid.org/0000-0001-5768-3912)

³alesia.markova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4887-1679>

Annotation. *The kinetics of the condensation process of epoxy resins is different. This dependence is expressed in the stoichiometric cure of amine hardeners and epoxy resins. The analysis of thermal curves of epoxy-diane resin ED-22 with hardener PEPA of different concentrations without fillers was carried out in order to determine the time interval when using the resin as the base of the polymer coating for agricultural products. The method of thermal analysis in the study of the glass transition temperature range of the composition is based on recording changes in the heating and cooling temperatures of the composition over time. The analysis of the mechanisms of gelation and glass transition of the resin is carried out. During the analysis of the obtained curves, it was found that the glass transition process for ED-22 and PEPA, at any concentration of the hardener, consists of three stages. Each stage (stage) is characterized by its own rate of gelation, as well as the temperature at which this rate is maximum. The second stage of glass transition is the fastest, both in time and temperature range. The longest stage is the third, which is the final glass transition stage. On the basis of the obtained thermal curves, recommendations are given on the use of epoxy-diane resin in the technological process of production when applying coatings. It should be noted that the obtained thermal analysis data do not take into account the modification of the composition, as a result of that, it may be a shift of the thermal curves both to the region of higher temperatures and to the region of shortening / increasing the time interval for the reaction.*

Keywords: epoxy-diane resin, ED-22, polyethylene polyamine, PEPA, polymer material, thermal analysis, thermocouple, glass transition, gelation, exothermic reaction, structure formation.

For citation: Khaperskikh, S. A., Anan'eva, E. S. & Korkina, A. A. (2021). Structure formation features of epoxy resin during cure process with amine hardener. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 179-186. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.01.025

Эпоксидная смола принадлежит к олигомерам, является сложным органическим соединением, состоящим из эпоксидных групп. Использование связующего на основе эпоксидно-диановых смол в качестве полимерного покрытия должно обеспечивать необходимые реологические свойства, обладать низкими температурами стеклования и достаточной растекаемостью [1]. Кроме указанных свойств большое значение имеет и время нанесения полимерного связующего на поверхность металла в качестве покрытия. Недостаток времени способствует преждевременному отверждению смолы. То есть использование слишком большой доли отвердителя в смоле может привести к быстрому протеканию реакции полимеризации, в результате чего связующее перейдет в стадию стеклования еще до его нанесения на поверхность. И наоборот, слиш-

ком малая доля отвердителя будет способствовать долгому протеканию реакции полимеризации и увеличению временного интервала до стадии стеклования связующего.

Именно поэтому определение оптимальной концентрации отвердителя является первоочередной задачей.

Группа авторов [1] проводила исследование термической деструкции полиэфирной смолы, модифицированной канифолью методами дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрии. Результатом чего выявлена термоустойчивость композиции до 200 °С, после чего наступает термическая деструкция, протекающая в несколько этапов. Кроме того, показано влияние разложения канифоли на процесс деструкции полиэфира.

Другая группа авторов [2] исследовала процесс отверждения эпоксидной смолы ЭД-

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ В ПРОЦЕССЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ АМИННЫМ ОТВЕРДИТЕЛЕМ

20 методом импедансных измерений. В результате выявлено, что данный метод позволяет контролировать кинетику полимеризации эпоксидной смолы, электрические и физико-механические свойства полимера.

Зиновьева Е.Г. в своей статье [3] проводит исследования кинетических закономерностей реакций катионной полимеризации смолы ЭД-20 комплексами кислот, который в свою очередь позволяет регулировать свойства полимера.

Для определения временного интервала одной из стадий технологического процесса при нанесении полимерного покрытия на металлическую основу, было решено произвести расчет соотношения отвердителя и смолы на основе эквимольного соотношения эквивалентов и исследовать термические кривые реакции полимеризации смолы ЭД-22 с разной долей отвердителя ПЭПА. Это в дальнейшем поможет выбрать не только долю отвердителя,

но и обеспечить оптимальный режим технологического процесса.

В данной работе исследовались образцы на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-22 и отвердителя ПЭПА с разной концентрацией – 10-20% от объема.

Анализ результатов испытаний показал, что наиболее эффективной оказалась проба «ЭД-22 - ПЭПА» 100:10 соответственно, которая удовлетворяет большинству параметров, таких как оптимальное время гелеобразования, оптимальная скорость нагрева проб, незначительное изменение температур при экзотермических реакциях.

Объекты и методы исследования

Термический анализ образцов эпоксидно-диановой смолы ЭД-22 с отвердителем ПЭПА, свойства которых представлены в таблице 1, проведен с помощью мультиметра МС и термопары «хромель-копель», на основе ГОСТ 21970-76 [4].

Таблица 1 – Характеристика компонентов [5, 6, 7]

Table 1 – Characteristics of components [5, 6, 7]

Характеристика	Значение	
	ЭД-22	ПЭПА
Внешний вид	Низковязкая, прозрачная	Светло-желтый
Плотность, г/см ³	1,166	0,956
Динамическая вязкость, Па·с	8-12	0,25
Эпоксидный/аминный эквивалент, г/эquiv	195-183	30
Время желатинизации, ч.	Не менее 18	1,5

В емкость помещали 20 г смолы и 10-20 % от объема смолы отвердителя ПЭПА (рисунок 1). Соединение смолы с отвердителем производилось при температуре 22-23 °С. После чего композицию перемешивали до полу-

чения однородного состава в течении 2-3 минут. При взаимодействии смолы и отвердителя выделяется тепло, а температура экзотермической реакции может достигать свыше 200 °С.

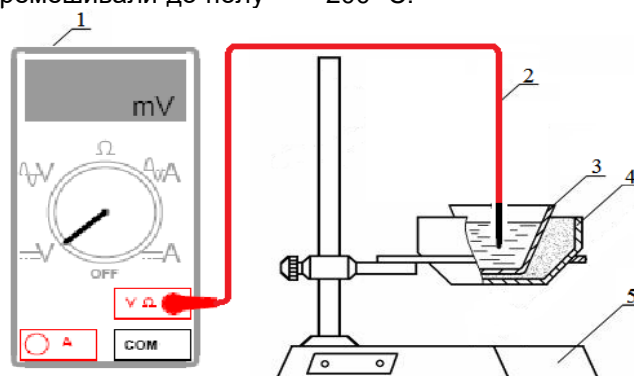


Рисунок 1 – Схема проведения испытаний:
1 – мультиметр; 2 – термопара «хромель-копель»; 3 – тигель со смолой;
4 – чаша; 5 – кронштейн

Figure 1 - Testing scheme:
1 - multimeter; 2 - chromel-copel thermocouple; 3 - crucible with resin; 4 - bowl; 5 - bracket

Далее в пробу помещали термопару так, чтобы спай термопары находился строго по оси на уровне половины столба смолы и не задевал стенки емкости. Провода термопары подключали к мультиметру, одновременно фиксируя время протекания реакции. Испытания проводят до тех пор, пока температура отверждаемой смолы не достигнет максимального значения и не начнет снижаться.

Результаты исследований

Химическая структура отвердителя для эпоксидных смол различна, также, как и области их применения. Необходимо принять во внимание, что для отверждения различных типов систем необходимо установить оптимальное соотношение отвердителя и смолы. Один из используемых механизмов реакции холодного отверждения при использовании аминов предполагает эквимолярное соотношение компонентов. Исходя из этого, определяется количество эпоксидных групп и активного водорода (грамм вещества на эквивалент). Таким образом, образуется взаимно-

действие ровно в один эквивалент эпоксидных групп и отвердителя, с образованием полимерной сетки, не содержащей непрореагировавших эпоксидных или аминогрупп.

Произведем расчет количества отвердителя, необходимого на 100 г смолы.

$$m_o = \frac{H - \text{эквивалент}}{\text{Эпоксидный эквивалент}} \cdot 100\% = \frac{30}{195} \cdot 100\% = 15,4 \text{ г}, \quad (1)$$

где H-эквивалент – величина аминного эквивалента отвердителя, г/экв.

Таким образом, для стехиометрического отверждения 100 г эпоксидно-диановой смолы марки ЭД-22 необходимо 15,4 г отвердителя ПЭПА.

Исследование процесса стеклования смолы и отвердителя происходило непосредственно в неотвержденном состоянии проб, сразу после замешивания, а его длительность контролировалась температурой композиций.

Для оценки доли отвердителя ПЭПА в составе ЭД-22 проведено исследование температуры процесса отверждения образцов связующего, данные представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Реакционная активность образцов на основе ЭД-22 и ПЭПА методом термического анализа

Table 2 - Reaction activity of samples based on ED-22 and PEPA by thermal analysis

№ п/п	Образец	Температурный интервал пика, °С			Время желатинизации, мин
		Tн	Tм	Tк	
1	100:10	20	40	82	90
2	100:11		38	105	79
3	100:12		35	128	61
4	100:20		31	188	38

Примечание: Tн – температура начала процесса отверждения; Tм – температура начала гелеобразования; Tк – конечная температура протекания реакции.

Процесс структурообразования эпоксидных смол при отверждении протекает с образованием трехмерной сетки, формирование которой сопровождается экзотермическими эффектами. Регистрация тепловых эффектов при химической реакции полимеризации осуществлялась на основании измерений в динамике изменений температуры.

На рисунке 2 графически представлены экзотермические кривые отверждения эпоксидной смолы с различной долей отвердителя ПЭПА.

В ходе анализа полученных диаграмм, было выявлено, что процесс термического стеклования смолы ЭД-22 состоит из трех стадий. Каждую стадию можно охарактеризовать своей скоростью протекания экзотермической

реакции и температурой, при которой эта скорость максимальна. Первая стадия – это начало реакции, сразу после смешивания и длится она до тех пор, пока зависимость является линейной. На данном участке графика скорость экзотермической реакции постоянна. Вторая стадия самая короткая как по времени, так и по диапазону температур. На этой стадии происходит рост скорости нагрева связующего. Третья стадия – завершает процесс стеклования. По времени она длится не долго, но обладает самой большой скоростью нагрева связующего. Здесь наблюдается резкий скачок роста температуры за короткий промежуток времени.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ
В ПРОЦЕССЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ АМИНЫМ ОТВЕРДИТЕЛЕМ

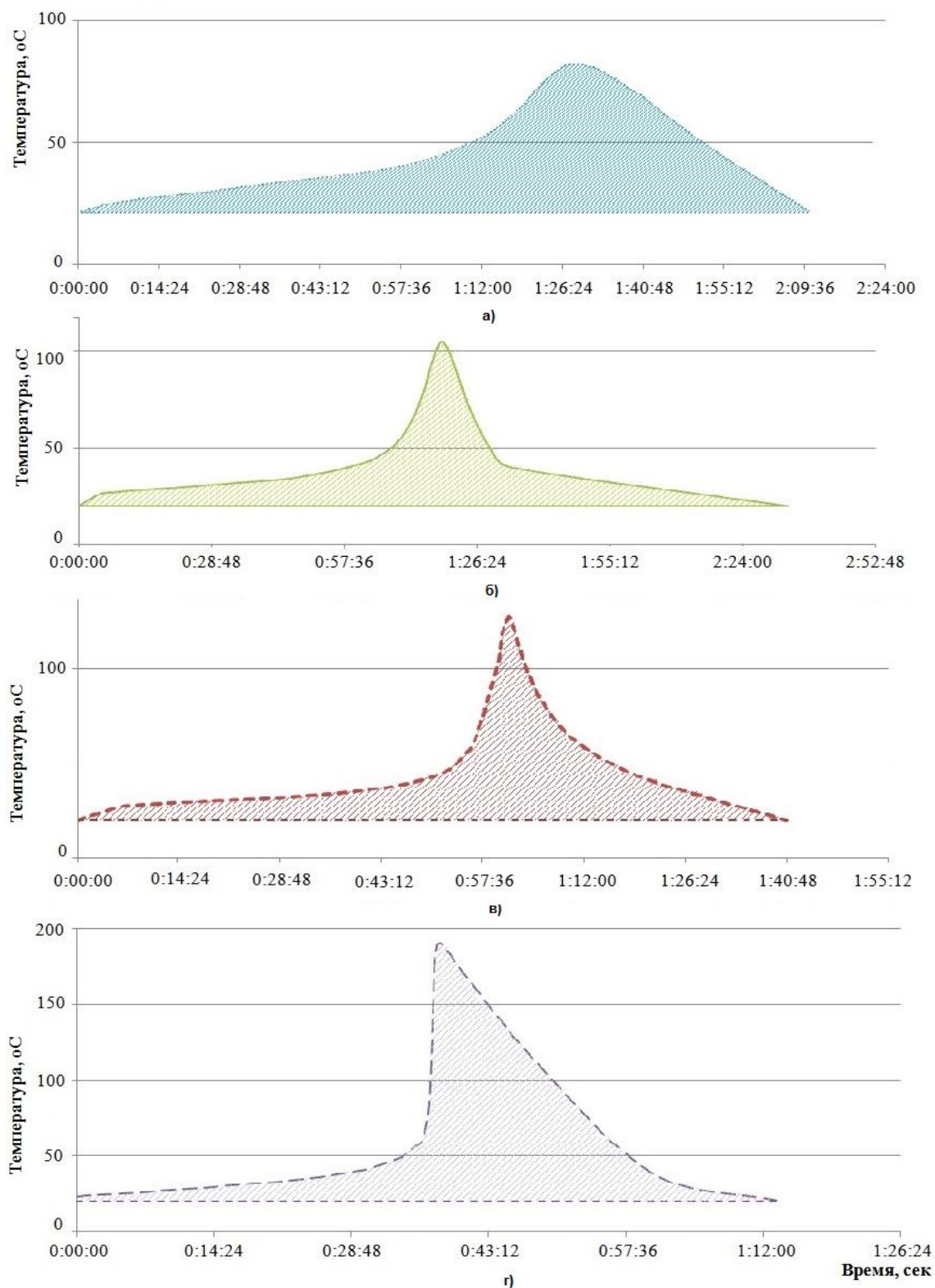


Рисунок 2 – Экзотермические кривые отверждения эпокси-диановой смолы ЭД-22 с различной долей отвердителя ПЭПА: а) 10%; б) 11%; в) 12%; г) 20%

Figure 2 - Exothermic curves of curing epoxy-diane resin ED-22 with different proportions of PEPA hardener: a) 10%; b) 11%; at 12%; d) 20%

Доля отвердителя регулирует скорость протекания реакции отверждения. Начало реакции обусловлено протеканием реакции со скоростью 0,3°C/мин для образцов № 1-3, и 0,6 °C для образца 4. Вторая стадия (гелеобразования) происходит с повышением скорости протекания реакции, ее рост составил от 30% до 300 %. Образец №4 обладает высокой каталитической активностью, а процесс стеклования протекает с повышением скорости протекания реакции с выделением большого

количества энергии (теплоты). Использование данного образца сокращает время в технологическом процессе нанесения полимерного покрытия, что может способствовать преждевременному отверждению композиции.

Совмещение экзотермических кривых позволяет провести их количественный анализ со смещением температуры стеклования, температурного и временного интервала отверждения (рисунок 4).

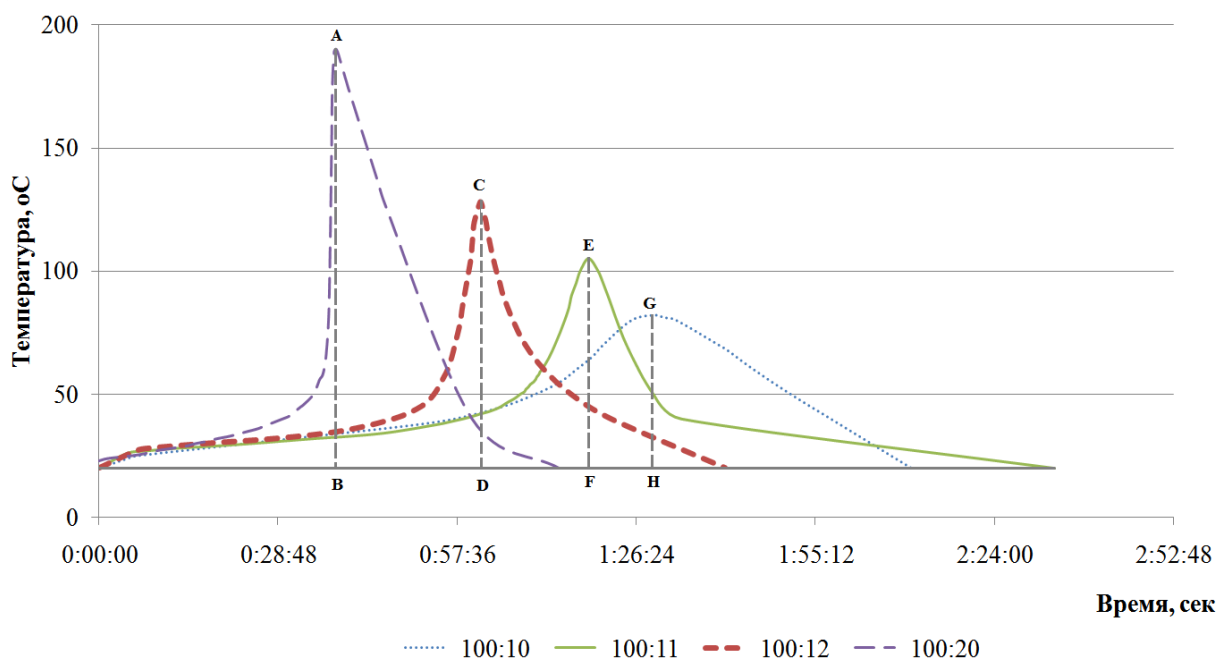


Рисунок 3 – Совмещение графиков экзотермических кривых отверждения смолы ЭД-22 и ПЭПА

Figure 3 – Combination of graphs exothermic curves of curing resin ED-22 and PEPA

Площадь экзотермического пика кривой термического анализа (или его высота – в данном случае отрезки АВ, CD, EF, GH), полученного выделением тепла, пропорциональна изменению энтальпии при различных процессах в образце и его массе, что способствует определению теплоты реакции, и пропорциональна величине теплового эффекта. Анализ геометрической формы пиков на кривой позволяют определить физико-химическую природу и провести количественную оценку явлений, возникающих в образце.

Сравнительные характеристики параметров отверждения образцов свидетельствуют о значительной разнице в значениях температур начала реакции (от 20 °C – для всех образцов) и максимальных температур отверждения (от 82 °C для соотношения 100:10; до

188 °C – для 100:20). Экзотермический эффект с максимумом температуры связан со стеклованием смолы. Это позволяет сделать вывод о достаточно низкой реакционной активности отвердителя ПЭПА в соотношении 100:10 и более высокой в соотношении 100:20.

Используя максимум полученных пиков термической диаграммы (рисунок 3), представим полиномиальную зависимость посредством рисунка 4.

Исходя из соотношения(1) и рисунка 4, получен температурный пик экзотермического отверждения ЭД-22 и ПЭПА в соотношении 100 г и 15,4 г соответственно, равный 177 °C.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ В ПРОЦЕССЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ АМИНЫМ ОТВЕРДИТЕЛЕМ

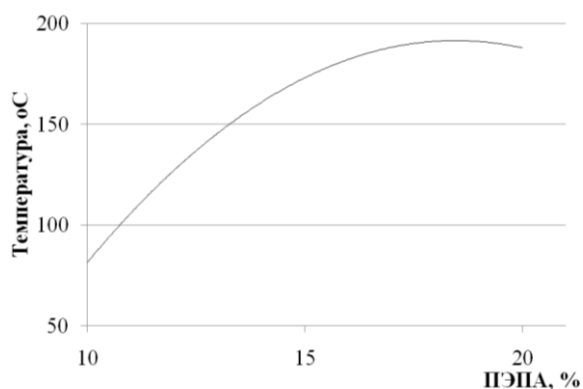


Рисунок 4 – Полиномиальная зависимость максимум температурных пиков экзотермических кривых ЭД-22 и ПЭПА

Figure 4— Polynomial dependence of the maximum temperature peaks of the exothermic curves ED-22 and PEPA

Рост доли отвердителя увеличивает реакционную способность смолы (повышает температуру стеклования). Разработка же полимерного покрытия проводится при холодном (или теплом) отверждении. Иными словами, анализируя вышеизложенный материал, концентрация амина в пределах 10-11 %, обеспечит оптимальное протекание экзотермической реакции стеклования смолы.

Заключение

Проведенные исследования показали, что при создании покрытия на основе полимерного связующего, важным параметром является время гелеобразования и температурный интервал стеклования связующего. Именно поэтому были проанализированы время желатинизации и температура протекания реакции, проведен термический анализ отверждения смолы ЭД-22 с отвердителем ПЭПА, доля которого составила 10, 11, 12 и 20%.

Используя эквимолярное соотношение компонентов, выяснено, что для стехиометрического отверждения 100 г эпоксиодно-диановой смолы марки ЭД-22 необходимо 15,4 г отвердителя ПЭПА. Но, анализируя экзотермические кривые и зависимость максимумов температурных пиков данных кривых отверждения смолы, авторы пришли к выводу, что обеспечение необходимыми эксплуатационными и технологическими характеристиками материала доля отвердителя при холодном/теплом отверждении не должна превышать 10-11%.

Таким образом, рост доли отвердителя сокращает временной и увеличивает температурный интервал стеклования ЭД-22 (смещает температуру стеклования в область повышенных температур).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полежаева Н.И. Термическая деструкция полиэфирной смолы, модифицированной канифолью / Н.И. Полежаева, Л.С. Тарасова // Химия растительного сырья // Сибирский государственный технологический университет. 2010. №4. - С. 161-166.
2. Москвичев А.Н. Метод импедансных измерений для исследования процесса отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 // А.Н. Москвичев, А.А. Москвичев, М.С. Федеосеев // Журнал прикладной химии, 2008. Т. 81. Вып. 2. – С. 291-294.
3. Зиновьева Е.Г. Исследование кинетики отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 триалкил(арил)фосфатными комплексами кислот Льюиса и триэтилентетраминоном / Е.Г. Зиновьева, В.А. Ефимов, Н.И. Кольцов // Пластические массы, №6. 2011. – С. 22-24.
4. ГОСТ 21970-2015 (ISO 584:1982). Смолы полиэфирные ненасыщенные. Метод определения максимальной температуры в процессе отверждения: принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 12 ноября 2015 г. N 82-П): - дата введения 2017-01-01. - URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200127490>. (дата обращения: 04.01.2021). – Текст электронный.
5. ГОСТ Р 56211-2014 Смолы эпоксиоднодиановые неотвержденные. Технические условия: утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 11 ноября 2014 г. N 1500-ст: - дата введения 01.01.2016. - URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200115430>. (дата обращения: 04.01.2021). – Текст электронный.
6. ТУ 2413-066-18777143-2015 Полиэтиленполиамины технические: – дата введения 18 мая 2015. - URL: <http://docs.cntd.ru/document/437182010>. (дата обращения: 04.01.2021). – Текст электронный.
7. Бобылев В.А. Отвердители для эпоксидных смол // Композитный мир. №4, 2006 (07) – С. 20-24.

Информация об авторах

С. А. Халёрских – ассистент, аспирант 1 курса кафедры современных специальных материалов Алтайского государственного технического университета им. И. И. Ползунова

Е. С. Ананьева – кандидат технических наук, доцент кафедры современных специальных материалов Алтайского государственного технического университета им. И. И. Ползунова

А. А. Коркина - аспирант 3 курса кафедры современных специальных материалов Алтайского государственного технического университета им. И. И. Ползунова

REFERENCES

1 Polezhaeva, N.I. & Tarasova, L.S. (2010). Thermal destruction of polyester resin modified with rosin. *Chemistry of vegetable raw materials*, (4), 161-166. (In Russ.).

2 Moskvichev, A.N., Moskvichev, A.A. & Fedoseev M.S. (2008). Method of impedance measurements for studying the curing process of epoxy resin ED-20. *Journal of Applied Chemistry*, 81(2), 291-294. (In Russ.).

3 Zinovyeva, E.G., Efimov, V.A. & Koltsov, N.I. (2011). Study of the kinetics of curing of epoxy resin ED-20 with trialkyl (aryl) phosphate complexes of Lewis acids and triethylenetetramine. *Plastics*, (6), 22-24. (In Russ.).

4 Interstate council for standardization, metrology and certification. (1976). Unsaturated polyester resins. Method for determining the maximum temperature during curing. *HOST 21970-76*. from 01.07.1977. Retrieved from <http://docs.cntd.ru/document/gost-21970-76>. (In Russ.).

5 Interstate council for standardization, metrology and certification. (2014). Uncured epoxy-diane resins. Technical conditions. *HOST R 56211-2014*. from 02.03.2015. Retrieved from <http://docs.cntd.ru/document/1200115430>. (In Russ.).

6 Polyethylenpolyamines. (2015). *TU 2413-066-18777143-2015 from 18 May 15*. Retrieved from <http://docs.cntd.ru/document/437182010>. (In Russ.).

7 Bobylev, V.A. (2006). Hardeners for epoxy resins. *Composite World*, (4), 20-24. (In Russ.).

Information about the authors

S. A. Khaperskikh - Assistant, 1st year postgraduate student of the Department of Modern Special Materials, Polzunov Altai State Technical University.

E. S. Anan'eva - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Modern Special Materials, Polzunov Altai State Technical University.

A. A. Korkina – 3-year postgraduate student of the Department of Modern Special Materials, Polzunov Altai State Technical University.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.*

Статья поступила в редакцию 22.02.2021; одобрена после рецензирования 12.03.2021; принята к публикации 17.03.2021.

The article was received by the editorial board on 22 Feb 21; approved after reviewing on 12 Mar 21; accepted for publication on 17 Mar 21.