

УДК 678.033.3: 532.135

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-5-288-102-108

*Д. А. Шаповалова, С. В. Борисов, Н. В. Сидоренко, М. А. Ваниев
В. В. Климов, Ю. Д. Григорьева, И. А. Новаков*

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ПОЛИУРЕТАНА
НА МОРФОЛОГИЮ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДИАНОВОЙ СМОЛЫ И ТРИЭТИЛЕНТЕТРАМИНА**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: dariarinka@yandex.ru

Установлено, что отверждение эпоксидной смолы ЭД-20 триэтилентетрамином, модифицированным термопластичным полиуретаном марки Т-ЕCOPUR, позволяет получать материалы с водопоглощением не выше 1 % масс. и значением краевого угла смачивания до 113 град. Вероятно, это связано с наличием микрогетерогенностей, которые сформированы полиуретаном, химически связанным с полимерной матрицей за счет взаимодействия атома водорода при азоте уретановой группы и кислорода оксианового цикла.

Ключевые слова: эпоксидиановая смола, триэтилентетрамин, термопластичный полиуретан, морфология.

Благодарность: при выполнении работы использовано оборудование ЦКП «Физико-химические методы исследования» Волгоградского государственного технического университета.

Наряду с синтезом новых видов полимеров и модификацией их дисперсными и непрерывными наполнителями научный и практический интерес представляет разработка материалов на основе полимер-олигомерных систем (ПОС). Комплекс физико-механических, теплофизических, адгезионных и ряда других свойств таких полимеров во многом определяется их морфологическими и структурными особенностями: наличие полимерных фаз или структур типа полу- и взаимопроникающих полимерных сеток [1–3]. Перспективной группой олигомеров для обозначенного типа модификации являются эпоксидиановые смолы. Известны работы, в которых авторы изучали влияние растворенных полисульфонов [4–6], полиэфирсульфонов [8–10]. Получаемые ПОС нашли применение в качестве связующих при изготовлении полимерных композиционных материалов [11]. Вместе с тем наличие в рецептуре высокомолекулярных соединений приводит к резкому увеличению вязкости, что ухудшает технологичность и затрудняет переработку в изделие [12]. Указанное обстоятельство, как и вопросы совместимости, ограничивают применение высоких концентраций полимера. Ранее [13] авторами были разработаны связующие на основе смолы марки ЭД-20, отвержденной триэтилентетрамином (ТЭТА), в который предварительно было введено различное количество термопластичного полиуретана (ТПУ) марки Т-Есopur,

отличающегося высокими показателями прочности, ударной вязкости, износо-, масло- и бензостойкости [14]. Полученные образцы характеризуются высокими значениями изгибающего напряжения (до 110,6 МПа) и износостойкости (до 16,6 усл. ед.). Вместе с тем, вопросы совместимости полиуретансодержащих эпоксидных связующих и морфологии продуктов их отверждения не исследовались.

Целью работы является исследование влияния термопластичного полиуретана на морфологию и свойства материалов на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, отвержденной триэтилентетрамином.

Экспериментальная часть

Связующие готовились с использованием эпоксидиановой смолы ЭД-20 (высший сорт) и отвердителя триэтилентетрамина (ТЭТА, 97,2 % масс.) производства ООО «Полико Ритейл». Модифицирующим агентом выступил термопластичный полиуретан марки Т-ЕCOPUR, представляющий собой продукт взаимодействия простого полиэфира на основе тетрагидрофурана, удлинителя цепи и метафенилендиизоцианата, в виде стружки, образующейся после точения заготовок по технологии Seal Jet. ТПУ после тщательной отмывки, сушки и измельчения вводили в ТЭТА и термостатировали при 60 °С в течение 12–24 часов с периодическим перемешиванием до образования однородной

© Шаповалова Д. А., Борисов С. В., Сидоренко Н. В., Ваниев М. А., Климов В. В., Григорьева Ю. Д., Новаков И. А., 2024.

* Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение научных исследований межрегионального научно-образовательного центра Юга России при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение № FSUS-2024-0001).

смеси, которую далее добавляли в ЭС непосредственно после изъятия из термошкафа, выдерживая соотношение ТЭТА:ЭД-20, равное 1:10. Композицию перемешивали до равномерного распределения отвердителя и заливали

в силиконовые формы, предварительно обработанные разделительным воском ВС-М (ООО «Полико Ритейл»).

В таблице представлены рецептуры исследуемых композиций.

Содержание компонентов в исследуемых композициях

ЭД-20, масс. ч.	ТЭТА, масс. ч.	Содержание полиуретана марки T-ECOPUR в ТЭТА, масс. ч.	Содержание полиуретана марки T-ECOPUR в связующем масс. ч.
100,0	10,0	0	0
		2,9	0,3
		4,8	0,5
		9,1	1,0
		13,0	1,5
		17,7	2,0

Объекты исследования изучали на оптическом микроскопе ЛабОМед-3 (вариант 1) в режиме пропускания в светлом поле.

Фрактографический анализ прямых полимерных изломов, полученных путем однократного сжатия, исследовали с помощью двулучевого сканирующего электронного микроскопа Versa 3D Dual Beam.

Термогравиметрический анализ проводили в среде воздуха на приборе «Netzsch STA 449 F3 Perseus» в динамическом режиме нагрева (10 °С/мин) согласно ГОСТ Р 56721-2015. В качестве образцов использовались гранулы, полученные путем механического воздействия на образцы, способ получения которых описан выше.

Влияние вводимого полиуретана на степень водопоглощения оценивали с использованием образцов в форме цилиндров (Ø 15 мм и длиной 50 ± 10 мм) в дистиллированной воде при температуре 23 °С при постоянном термостатировании по методу 1, описанному в ГОСТ 4650-2014.

Механическую обработку образцов осуществляли с использованием гравировально-фрезерного станка с числовым программным управлением OMNI CNC 6090 ROUTER (Omni CNC Technology Co., Ltd) с концевой двухзаходной фрезой 22×12×6 мм в режиме обработки по профилю со скоростью подачи и вращения инструмента 60 мм/мин и 20000 об/мин соответственно.

Определение краевого угла смачивания проводили на приборе OCA 15 EC фирмы DataPhysics. На поверхность шлифованных образцов наносили капли деионизированной воды объемом 4–6 мкл. По методу Юнга – Лапласа вычисляли угол сидящей капли. За результат принималось среднее арифметическое 10 измерений контактного угла для каждого вида образцов [15].

Обсуждение результатов

Микрофотографии на рис. 1 отражают состояние триэтилентетрамина, модифицированного термопластичным полиуретаном после нагрева.



Состояние композиции после 3 минут выдержки при комнатной температуре

Рис. 1. Микрофотографии (× 100) триэтилентетрамина, модифицированного различным количеством термопластичного полиуретана: содержание ТПУ в ТЭТА, % масс.: а – 4,8; б – 9,1; в – 13,0; з – 17,7 %

На микрофотографиях рис. 1, *а–в* можно видеть наличие микрочастиц, количество которых с увеличением концентрации полиуретана растет.

В случае 17,7 % масс. содержания полиуретана в триэтилентетраmine (рис. 1, *г*) состояние композиции существенно отличается наличием включений, которые схожи с коацерватными каплями, описанными в источниках [16, 17]. Размер капель составляет от 10 до 40 мкм. Данное обстоятельство может оказывать влияние на структуру и морфологию образующегося полимера при отверждении связующего.

Следует отметить, что согласно [17], коацервация происходит при изменении температуры или состава системы, когда образующие ее компоненты теряют способность полностью

растворяться друг в друге и переходят в состояние взаимно ограниченной растворимости. Такой переход рассматривают как расслоение системы на две новые фазы: раствор полимера в растворителе и раствор растворителя в полимере. Следовательно, для коацервации необходимо соблюдение температурных и концентрационных условий. По всей видимости, последнее не соблюдается при содержании полиуретана в триэтилентетраmine менее 17,7 % масс. и, как следствие, формирование коацерватных капель не зафиксировано.

На рис. 2 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии прямых полимерных сколов связующих, отвержденных ТЭТА с разным содержанием растворенного ТПУ.

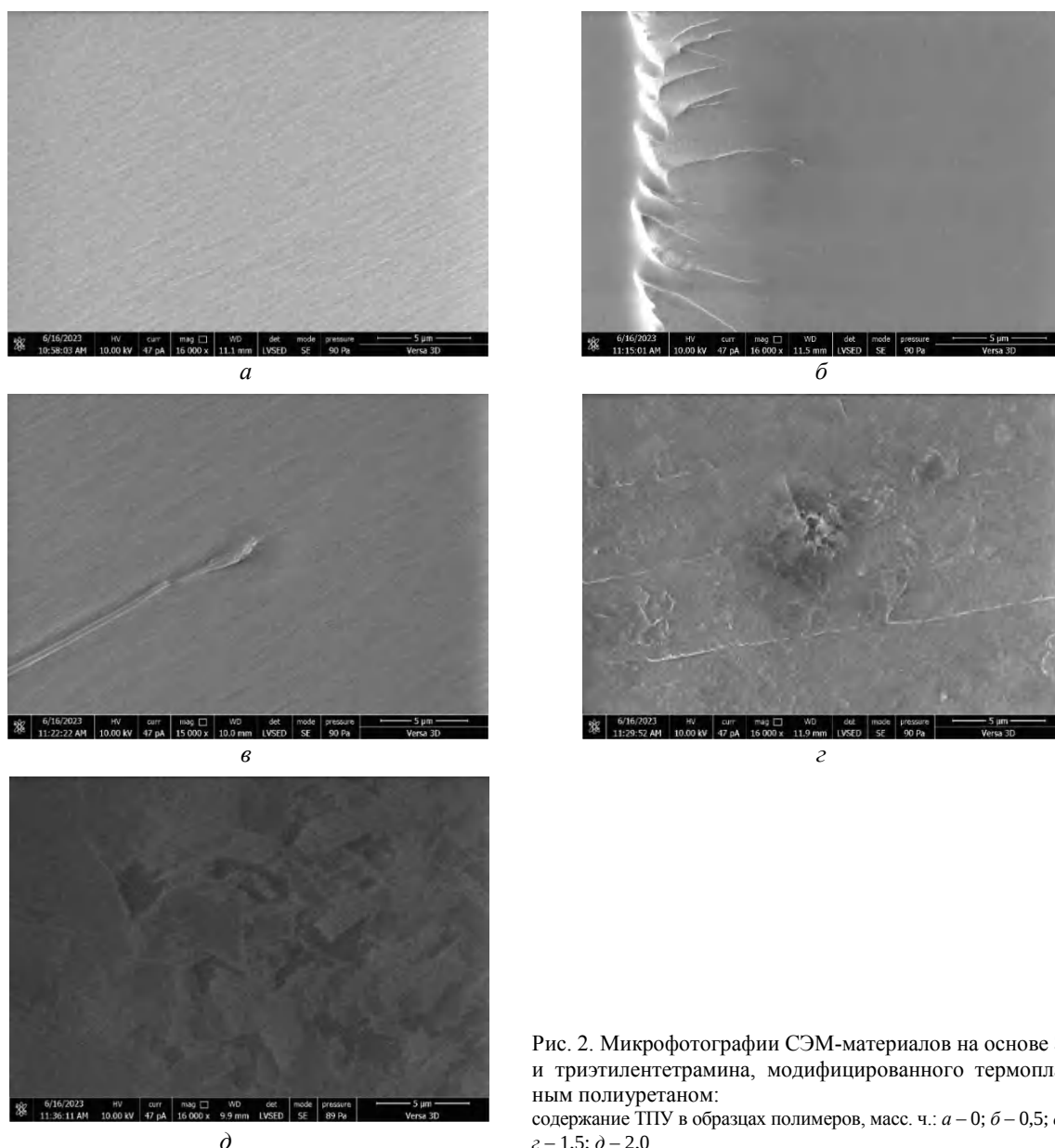


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ-материалов на основе ЭД-20 и триэтилентетрамина, модифицированного термопластичным полиуретаном: содержание ТПУ в образцах полимеров, масс. ч.: *a* – 0; *б* – 0,5; *в* – 1,0; *г* – 1,5; *д* – 2,0

В образцах с низким содержанием полиуретана, согласно данным рис. 2, *a–в*, не выявлено фазовых неоднородностей или каких-либо структурных особенностей – поверхности сколов идентичны. Вместе с тем структура образцов, содержащих 1,5 и 2,0 масс. ч., ТПУ существенно отличается, фиксируется наличие неоднородностей. Можно видеть по меньшей мере три типа областей, визуально отличающихся уровнем яркости: темный, серый и светлый. При этом из-за нечеткого перехода между ними граница раздела фаз на поверхности скола выглядит не явно, имеются переходные области, которые

могут свидетельствовать о наличии взаимодействия между фазами, отличающимися содержанием полиуретана [18]. Вероятно, это связано с тем, что ТПУ формирует химические связи с полимерной матрицей в результате взаимодействия атома водорода при азоте уретановой группы с кислородом эпоксидного цикла.

В развитии исследований методом термогравиметрии были испытаны образцы связующих, отвержденных ТЭТА с разным содержанием растворенного ТПУ и, как следствие, отличающихся наличием микрогетерогенностей (рис. 3).

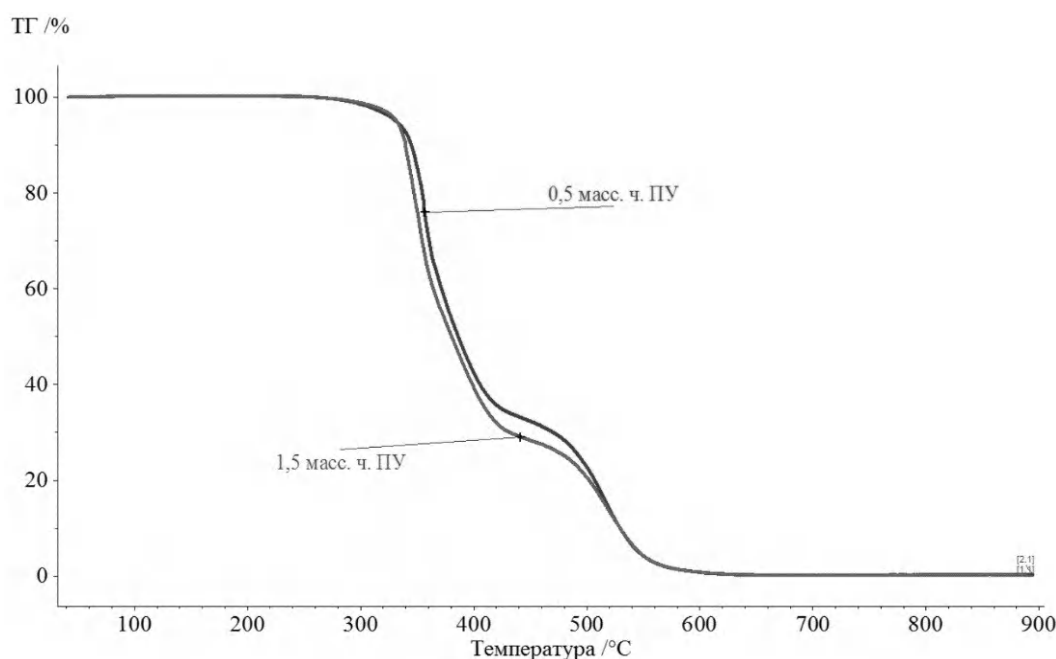


Рис. 3. Данные термогравиметрического анализа образцов в зависимости от содержания полиуретана

Общий вид кривых рис. 3 схож и свидетельствует о том, что термоокислительная деструкция полимерных материалов, модифицированных термопластичным полиуретаном, характеризуется несколькими стадиями. Начало процесса фиксируется около 340 °C. В интервале 340–420 °C наблюдается резкий скачок потери массы. После 600 °C исследуемые материалы практически полностью выгорают.

Известно, что под действием воды в композиционных материалах могут изменяться свойства как полимерной матрицы, так и дисперсных фаз. Проникновение по микротрещинам и поверхности водного заполнителя уменьшает адгезию дисперсной фазы к матрице. Вследствие набухания связующего могут возникать

значительные напряжения, под действием которых появляются трещины, облегчающие разрушение материала [19]. В присутствии в материале микрогетерогенностей обозначенные эффекты могут проявляться сильнее. На рис. 4 представлены данные водопоглощения образцов связующего, модифицированного термопластичным полиуретаном в течение 74 суток проведения испытания.

Из данных рис. 4 следует, что водопоглощение всех образцов достаточно низкое и по истечении 74 суток не достигает даже 1 % масс. Во всех случаях, кроме материалов, модифицированных 1 масс. ч. полиуретана, можно фиксировать положительное влияние вводимого компонента на исследуемый параметр.

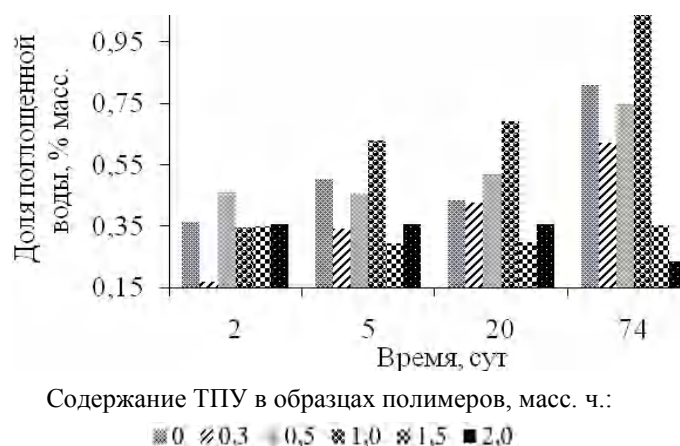


Рис. 4. Зависимости доли поглощенной воды от времени экспозиции материалов на основе ЭД-20 и триэтилентетрамина, модифицированного термопластичным полиуретаном

Целесообразным являлось исследование уровня смачиваемости разрабатываемых материалов, поскольку данный параметр является очень важным для изделий, контактирующих

с водой. На рис. 5 представлены результаты определения краевого угла смачивания (θ) шлифованной поверхности образцов.

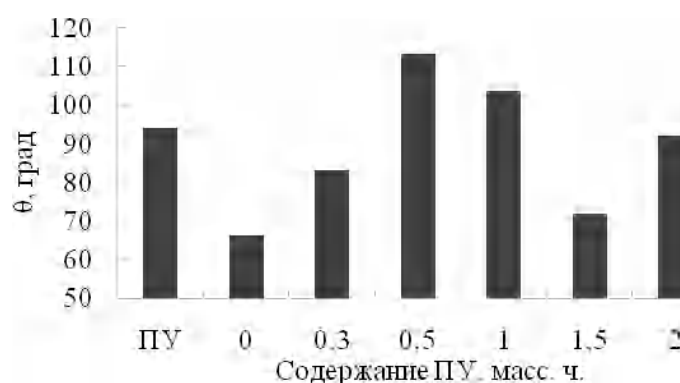


Рис. 5. Зависимость краевого угла смачивания (θ) образцов на основе ЭД-20 и триэтилентетрамина, модифицированного термопластичным полиуретаном

Согласно полученным данным, значение краевого угла смачивания всех модифицированных образцов превышает данный параметр для не модифицированного материала. Максимальное значение θ достигается для составов, содержащих 0,5 и 1 масс. ч. ТПУ и составляет 113,1 и 103,8 град. соответственно, превышая при этом угол смачивания полиуретана, используемого для модификации. Вероятно, этот эффект связан с структурными особенностями сетчатой структуры формируемого материала в присутствии ТПУ.

Таким образом выявлено, что отверждение эпоксидной смолы ЭД-20 триэтилентетраминном, модифицированным термопластичным полиуретаном марки T-ECOPUR, при содержании последнего выше 1,5 % масс. приводит к формированию в полимерной матрице микро-

гетерогенностей. Установлено, что наличие указанных морфологических особенностей не приводит к существенным изменениям при термоокислительной деструкции. Водопоглощение всех материалов находится на близком уровне и не превышает 1 %, а значение краевого угла смачивания достигает 113,1 град. Благодаря повышенной гидрофобности и низкому водопоглощению, разработанные композиции могут быть использованы для создания ПКМ методом контактного формования для производства плавательных средств.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Петрова, А. П., Лукина Н. Ф., Исаев А. Ю. Сравнение поведения клеевых соединений, выполненных феноло-каучуковыми и эпоксидными пленочными клеями, при одновременном воздействии нагрузок и климатических факторов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2021. – № 3. – С. 23–29. 2.

2. Евдокимов, А. А., Петрова А. П., Павловский К. А., Гуляев И. Н. Влияние климатического старения на свойства ПКМ на основе эпоксивинилэфирного связующего // Труды ВИАМ. – 2021. – № 3 (97). – С. 128–136. 3.
3. Елбакиева, А. В., Хлаинг З. У., Трегубенко М. В., Костромина Н. В., Ивашкина В. Н. Свойства эпоксидных связующих, модифицированных поливинилформальдегидом // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. – № 6 (202). – С. 32–34.
4. Sun, Z. et al. Enhancing the mechanical and thermal properties of epoxy resin via blending with thermoplastic polysulfone // Polymers. – 2019. – Т. 11. – № 3. – С. 461.
5. Полунин, С. В. и др. Исследование свойств связующих на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных полисульфонами // В книге: Олигомеры-2022. Сборник трудов XIX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Тезисы докладов. Отв. редактор М. П. Березин. Москва-Суздаль-Черноголовка, 2022. – С. 140.
6. Полунин, С. В. и др. Исследование свойств эпоксидных полимеров, модифицированных термопластами // Пластические массы. – 2022. – № 9–10. – С. 14–16.
7. Rosetti, Y. et al. Polyether sulfone-based epoxy toughening: from micro-to nano-phase separation via PES end-chain modification and process engineering // Materials. – 2018. – Т. 11. – № 10. – С. 1960.
8. Zhang, Y. et al. Constructing a filler network for thermal conductivity enhancement in epoxy composites via reaction-induced phase separation // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2018. – Т. 110. – С. 62–69.
9. Морозова, П. А. и др. Исследование свойств связующих на основе эпоксидановой смолы, модифицированной полиэфирсульфоном // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – № 7 (242). – С. 44–46.
10. Третьяков, И. В. и др. Влияние полиэфирсульфона на свойства эпоксидного связующего и намоточных стеклопластиков на его основе // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2021. – Т. 85. – № 8. – С. 1132–1136.
11. Костромина, Н. В. и др. Разработка эпоксидных связующих, модифицированных термостойкими термопластами, для создания армированных композиционных материалов // Пластические массы. – 2022. – № 9–10. – С. 17–19.
12. Шапагин, А. В., Будылин Н. Ю., Чалых А. Е. Регулирование фазовой структуры на межфазной границе в системе эпоксидная смола-полисульфон // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2018. – № 12. – С. 2172–2177.
13. Патент № 2813712 Российская Федерация, МПК C08L 63/02 (2006.01), C08L 63/00 (2023.08), C08K 5/0025 (2023.08), C08K 5/17 (2023.08). Эпоксидная композиция : № 2023115114 : заявл. 08.06.2023 : опубл. 15.02.2024 / Шаповалова Д. А., Ваниев М. А., Борисов С. В., Виноградов В. С., Новаков И. А. ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» (ВолгГТУ) (RU). – 7 с. : ил. – Текст : непосредственный.
14. ECOPEUR // ООО «Экосилс» : офиц. сайт. – 2022. – Режим доступа : <https://ecoseals.ru/materials/t-ecopur/> (дата обращения 05.03.2024).
15. Коляганова, О. В. и др. Водоотталкивающие свойства древесины, модифицированной сополимерами глицидилметакрилата // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2020. – С. 72–81.
16. Sing, C. E., Perry S. L. Recent progress in the science of complex coacervation // Soft Matter. – 2020. – Т. 16. – № 12. – С. 2885–2914.
17. Пасынский, А. Г. Коллоидная химия : учебное пособие для университетов / А. Г. Пасынский; под ред. В. А. Каргина. – Москва : Высшая школа, 1959. – 266 с.
18. Гуляев, А. И., Журавлева П. Л. Методологические вопросы анализа фазовой морфологии материалов на основе синтетических смол, модифицированных термопластами (обзор) // Труды ВИАМ. – 2015. – № 6. – С. 68–77.
19. Игнатьева, Е. А. Водостойкость связующих, наполненных отходом производства оптического стекла и техническим углеродом / Е. А. Игнатьева, А. Н. Круглова, Г. А. Левова. – Текст : непосредственный // Молодой ученый. – 2014. – № 6 (65). – С. 167–169.

REFERENCES

1. Petrova, A. P., Lukina N. F., Isaev A. Y. Comparison of the behavior of adhesive joints performed by phenolic-rubber and epoxy-film adhesives at simultaneous exposure of loads and climatic factors // Polymer Science, Series D. – 2021. – Т. 14. – С. 381–386.
2. Evdokimov, A. A., Petrova A.P., Pavlovskij K.A., Gulyaev I.N. Vliyanie klimaticheskogo stareniya na svoystva PKM na osnove epoksiviniilefirnogo svyazuyushchego // Trudy VIAM. 2021. №3 (97). S. 128–136. 3.
3. Elbakieva, A. V., Hlaing Z.U., Tregubenko M.V., Kostromina N.V., Ivashkina V.N. Svoystva epoksidnyh svyazuyushchih, modifitsirovannyh polivinilformal'etilalem // Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii. 2018. T. 32. №6 (202). S. 32–34.
4. Sun, Z. et al. Enhancing the mechanical and thermal properties of epoxy resin via blending with thermoplastic polysulfone // Polymers. – 2019. – Т. 11. – № 3. – С. 461.
5. Polunin, S. V. i dr. Issledovanie svoystv svyazuyushchih na osnove epoksidnyh oligomerov, modifitsirovannyh polisul'fonami // Oligomery-2022. – 2022. – S. 140–140.
6. Polunin, S. V. i dr. Issledovanie svoystv epoksidnyh polimerov, modifitsirovannyh termoplastami // Plasticheskie massy. – 2022. – № 9–10. – С. 14–16.
7. Rosetti, Y. et al. Polyether sulfone-based epoxy toughening: from micro-to nano-phase separation via PES end-chain modification and process engineering // Materials. – 2018. – Т. 11. – № 10. – С. 1960.
8. Zhang Y. et al. Constructing a filler network for thermal conductivity enhancement in epoxy composites via reaction-induced phase separation // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2018. – Т. 110. – С. 62–69.
9. Morozova, P. A. i dr. Issledovanie svoystv svyazuyushchih na osnove epoksidanovoy smoly, modifitsirovannoy poliefirsul'fonom // Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii. – 2021. – Т. 35. – № 7 (242). – С. 44–46.
10. Tretyakov, I. V. et al. Effect of polyethersulfone on the properties of epoxy resin and wound unidirectional glass fiber reinforced plastics based on it // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2021. – Т. 85. – С. 876–880.
11. Kostromina, N. V. i dr. Razrabotka epoksidnyh svyazuyushchih, modifitsirovannyh termostojkimi termoplastami, dlya sozdaniya armirovannyh kompozitsionnyh materialov // Plasticheskie massy. – 2022. – № 9–10. – С. 17–19.
12. Shapagin, A. V., Budylin N. Yu., Chalyh A. E. Regulirovanie fazovoy struktury na mezhfaznoj granice v sisteme epoksidnaya smola-polisul'fon // Izvestiya Akademii nauk. Seriya himicheskaya. – 2018. – № 12. – С. 2172–2177.
13. Patent № 2813712 Rossijskaya Federaciya, MPK C08L 63/02 (2006.01), C08L 63/00 (2023.08), C08K 5/0025 (2023.08), C08K 5/17 (2023.08). Epoksidnaya kompoziciya : № 2023115114 : zayavl. 08.06.2023 : opubl. 15.02.2024 /

Shapovalova D. A., Vaniev M. A., Borisov S. V., Vinogradov V. S., Novakov I. A. ; *zayavitel' Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya "Volgogradskij gosudarstvennyj tekhnicheskij universitet"* (VolgGTU) (RU). – 7 s. : il. – Tekst : neposredstvennyj.

14. ECOPUR // ООО "Ekosils": ofic. Sajt. – 2022. – Rezhim dostupa : <https://ecoseals.ru/materials/t-ecopur/> (data obrashcheniya 05.03.2024).

15. *Kolyaganova, O. V. i dr. Vodoottalkivayushchie svoystva drevesiny, modifitsirovannoj sopolimerami glicidilmetakrilata // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. – 2020. – №. 12. – S. 72-81.*

16. *Sing, C. E., Perry S. L. Recent progress in the science*

of complex coacervation // Soft Matter. – 2020. – Vol. 16. – №. 12. – P. 2885-2914.

17. *Pasynskij, A. G. Kolloidnaja himija : uchebnoe posobie dlja universitetov / A. G. Pasynskij; pod red. V. A. Kargina. - Moskva : Vysshaja shkola, 1959. - 266 s.*

18. *Gulyaev, A. I., Zhuravleva P. L. Metodologicheskie voprosy analiza fazovoj morfologii materialov na osnove sinteticheskikh smol, modifitsirovannykh termoplastami (obzor) // Trudy VIAM. – 2015. – №. 6.*

19. *Ignat'eva, E. A. Vodostojkost' svyazuyushchih, napolnennykh othodom proizvodstva opticheskogo stekla i tekhnicheskim uglerodom / E. A. Ignat'eva, A. N. Kruglova, G. A. Levova. – Tekst : neposredstvennyj // Molodoj uchenyj. – 2014. – № 6 (65). – S. 167-169.*

***D. A. Shapovalova, S. V. Borisov, N. V. Sidorenko
M. A. Vaniev, V. V. Klimov, Y. D. Grigorieva, I. A. Novakov***

EFFECT OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE ON MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF MATERIALS BASED ON EPOXIDIAN RESIN AND TRIETHYLENETETRAMINE

Volgograd State Technical University

Abstract. It has been found that curing of ED-20 epoxy resin with triethylenetetramine modified with T-ECOPUR thermoplastic polyurethane allows to obtain materials with water absorption not higher than 1 % wt. and the value of marginal wetting angle up to 113 deg. This is probably due to the presence of microheterogeneities formed by polyurethane chemically bonded with polymer matrix due to the interaction of hydrogen atom at nitrogen of urethane group and oxygen of oxirane cycle.

Keywords: epoxydian resin, triethylenetetramine, thermoplastic polyurethane, morphology.