

УДК 66.095.261.4

**ОСОБЕННОСТИ ОТВЕРЖДЕНИЯ  
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭПОКСИДНЫХ  
ОЛИГОМЕРОВ**

**В.Б. Смагин**

*Исследовательская лаборатория ООО «Бечета», г. Москва.*

*Рецензент С.И. Дворецкий*

**Ключевые слова и фразы:** отвердитель; отверждение; полимерные материалы; прочность; эластичность; эпоксидный олигомер.

**Аннотация:** Показаны отличия в процессах полимеризации эпоксидных смол и высокомолекулярных эпоксиуретановых олигомеров. Рассмотрено влияние температурного режима отверждения эпоксидного олигомера на свойства получаемых материалов.

Известно, что широкое применение эпоксидных смол в различных отраслях промышленности связано со специфическим комплексом технологических и эксплуатационных свойств. Эпоксидные смолы возможно получать как в жидком, так и в твердом состояниях. Их отверждение возможно проводить в широком интервале температур, получая при этом эпоксиполимеры, обладающие высокой прочностью и адгезией, хорошими показателями химической стойкости и диэлектрической способностью. В тоже время данный класс полимеров характеризуется высокой хрупкостью и незначительной деформативностью, что ограничивает круг их применения.

В последнее время ведется исследование и применение материалов, базирующихся на высокомолекулярных эпоксидных олигомерах, например, все большее практическое применение находят гибкоцепные олигомеры с концевыми эпоксидными группами, в частности, эпоксиуретановые олигомеры (ЭУО). Интерес к их использованию объясняется высокой

---

Смагин В.Б. – главный технолог Исследовательской лаборатории ООО «Бечета», г. Москва.

эластичностью материалов на их основе, а также их высокой стойкостью к знакопеременным нагрузкам в сочетании с высокой адгезией [1, 2].

В качестве сшивающих отвердителей для эпоксидных олигомеров используются полифункциональные соединения, содержащие группы, способные к реакциям с  $\alpha$ -окисной группой, например, аминогруппа, карбоксильная, гидроксильная, сульфамидная и другие группы. Из всего спектра отвердителей полиамины получили наибольшее распространение в силу своей доступности и технологичности процесса отверждения, которое может проводиться без нагревания. Немодифицированные ди- и полиамины относятся к среднеактивным соединениям, дающим эпоксикомпозиции с умеренным сроком жизнеспособности (0,5...5 ч). Полимеры на основе таких отвердителей имеют весьма высокие прочностные и диэлектрические показатели [1 – 3].

В общем случае, реакцию между эпоксидным олигомером и полиамином можно представить следующей схемой:

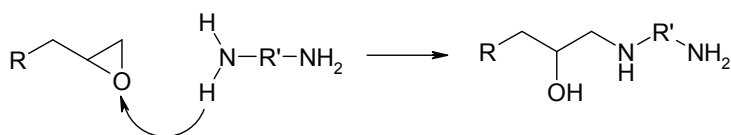


Схема 1

Дальнейшая полимеризация может происходить за счет взаимодействия следующей молекулы эпоксиполимера как с первичной, так и с вторичной аминогруппами, входящими в состав цепи полимера [1, 4]:

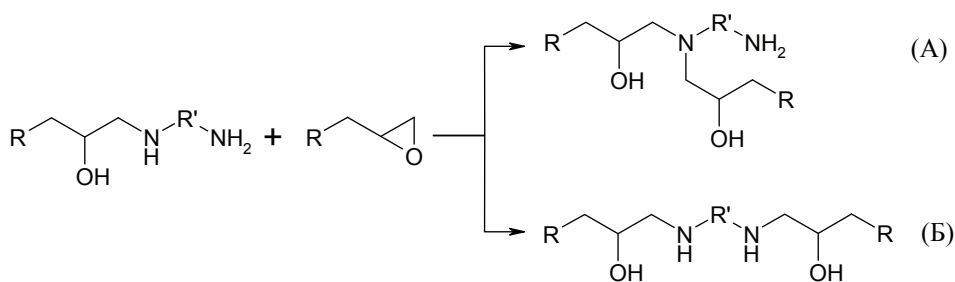


Схема 2

Таким образом, эквивалентное количество отвердителя рассчитывается, исходя из равенства эпоксидных групп и атомов водорода, входящих в состав аминогрупп отвердителя [4, 5]. Стехиометрическое количество аминного отвердителя в граммах на 100 г эпоксидного олигомера может быть рассчитано по следующей формуле [1, 3]

$$x = \frac{\text{Э} \times \text{М}}{n \cdot 43}, \quad (1)$$

где Э – процентное содержание эпоксигрупп в олигомере; М – молекулярный вес отвердителя; n – количество атомов водорода в аминогруппах молекулы отвердителя; 43 – молекулярный вес эпоксидной группы.

Известно, что свойства отвержденного материала могут варьироваться в зависимости от типа и количества отвердителя, причем в литературе наиболее подробно описан процесс отверждения низкомолекулярных эпоксидных смол (содержание эпоксигрупп от 10 до 30 %) [1, 3–6]. Ввиду этого было интересно исследовать полимеризацию высокомолекулярного ЭУО с целью получения эластичного материала, а также исследовать зависимость его характеристик от типа и количества аминного отвердителя, а также от температурного режима процесса отверждения.

Для исследования был взят ЭУО, полученный конденсацией олигоэфируретанового изоцианата с глициолом. Синтезированный олигомер был идентифицирован с помощью функционального анализа и ИК-спектроскопии [7]. Массовая доля эпоксидных групп в олигомере составила 1,20 %. В качестве отвердителей применялись диэтилентриамин (ДЭТА), триэтилтетраамин (ТЭТА), а также метаксилилендиамин (МХДА). Полимеризацию проводили при комнатной температуре в среде дибutilфталата (ДБФ), массовое соотношение ЭУО : ДБФ = 4 : 1. Отверждение проводилось в течение 7 суток при температуре 23 °С.

Были получены зависимости прочности (рис. 1) от избытка водорода (Н) аминных групп по отношению к эпоксидным группам (ЭГ) для разных отвердителей.

Согласно полученным данным, удовлетворительное отверждение материала происходит в широком диапазоне концентраций отвердителя (от 0,5 до 2,8 для ДЭТА, от 0,8 до 3,8 для МХДА и от 0,8 до 5 для ТЭТА), при этом свойства полученного материала сильно варьируются. При содержании отвердителя близком к эквивалентному полимер наименее эластичен,

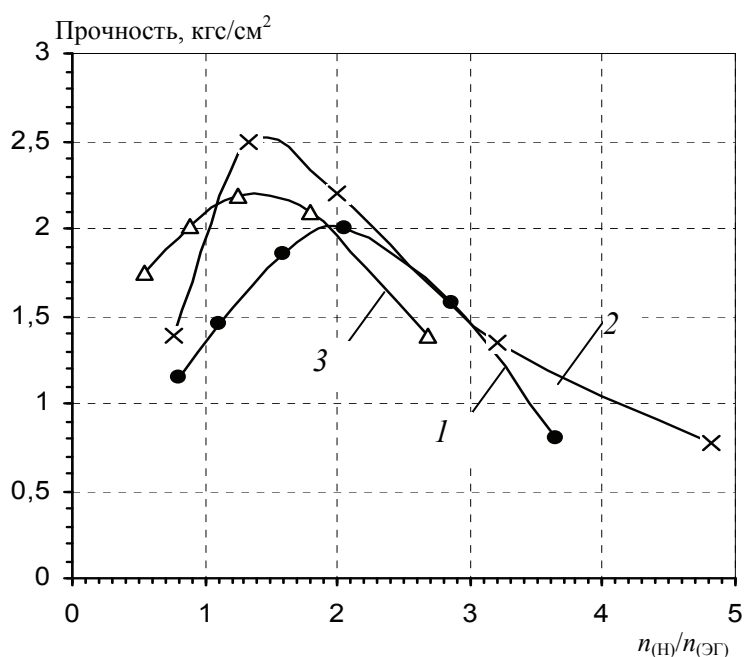


Рис. 1. Зависимость прочности материала от отношения количества водорода аминных групп к количеству эпоксидных групп:  
1 – МХДА; 2 – ТЭТА; 3 – ДЭТА

но обладает максимальной прочностью. При значительном избытке отвердителя полимер приобретает высокую эластичность, теряя при этом в прочности. Также отмечено, что максимальная плотность сшивки наблюдается при соотношении, отличном от вычисленного по формуле (1).

Отмечено, что при комнатной температуре (23 °С) максимальная перешивка полимера наблюдается не при эквивалентном соотношении подвижного водорода amino- и эпоксидных групп, а скорее при эквивалентности количества эпоксидных и непосредственно аминных групп (рис. 2). Так соотношение аминного водорода к числу аминогрупп для ДЭТА равно 5/3, для ТЭТА – 6/4, для МХДА – 4/2, что согласуется с максимумами прочности для каждого отвердителя. В силу этого можно предположить, что вторичная аминогруппа, образующаяся при взаимодействии ЭУО с полиамином (схема 1) является в данном случае значительно менее активной, чем первичная. Таким образом, реакция полимеризации при комнатной температуре преимущественно протекает по схеме 2, Б. По всей видимости, состояние максимальной перешивки, соответствующее эквивалентности водорода аминных групп и эпоксидных групп, выполняется только для относительно низкомолекулярных эпоксидных олигомеров, которыми и являются большинство эпоксидных смол. Данное предположение также подтверждается компьютерными расчетами методом молекулярной механики: образование структуры А (схема 2) значительно затрудняется стерически нежели образование структуры Б (схема 2) при увеличении размера молекулы эпоксидного олигомера.

Поскольку процесс раскрытия эпоксидного кольца по вторичной аминогруппе обладает большей энергией активации, можно предположить, что при увеличении температуры увеличится и доля поперечных связей при эквивалентности аминного водорода и эпоксигрупп. Были получены зависимости прочности материала в зависимости от количества сшиваю-

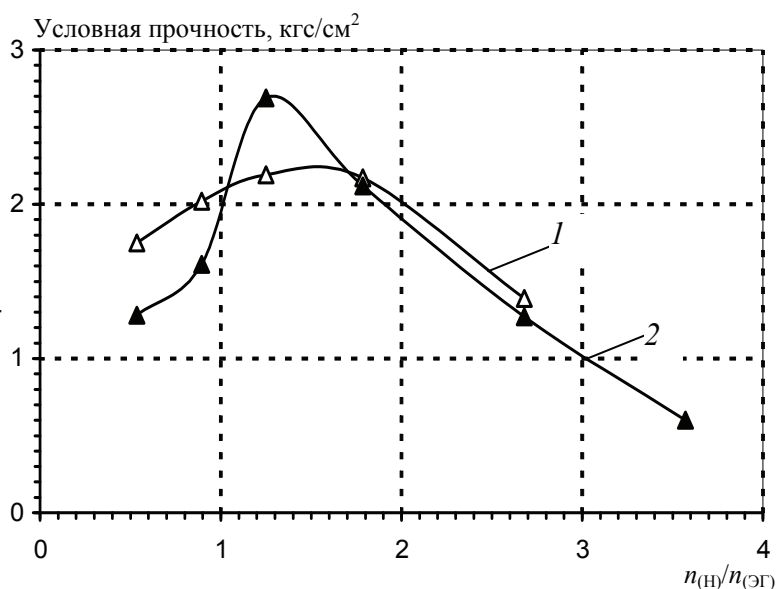


Рис. 2. Зависимость условной прочности материала от температурного режима отверждения:  
1 –  $T = 23$  °С; 2 –  $T = 60$  °С

щего агента ДЭТА и температурного режима отверждения. Первая партия образцов в течение 6 суток отверждалась при комнатной температуре и в конце – одни сутки при температуре 60 °С, вторая – первые сутки отверждалась при температуре 60 °С и оставшиеся шесть суток при комнатной температуре.

Было установлено, что при повышении температуры до 60 °С максимум прочности материала смещается в сторону эквивалентности эпокси-групп и аминного водорода, вычисляемого по формуле (1). Это можно объяснить более легким присоединением ЭУО по вторичным аминогруппам вследствие увеличенной энергии молекул и снижением вязкости системы.

Общий факт увеличения эластичности материала при избытке аминного отвердителя справедлив для большинства эпоксидных систем и объясняется снижением количества поперечных связей и преобладанием линейной сшивки молекул. Также можно предположить, что при количестве молекул отвердителя, равном количеству эпоксидных групп, последние окажутся заблокированы им, и отверждения материала не произойдет. Согласно полученным данным, это предположение подтверждается для ЭУО (см. рис. 1). Так, молекула MXDA содержит в аминогруппах 4 атома водорода, таким образом, соотношение равенства эпоксидных групп и молекул полиамина достигается при соотношении аминного водорода к эпокси-группам, равном четырем. Действительно, по результатам эксперимента удовлетворительный материал получается вплоть до соотношения 3,8, после чего снятие физико-механических показателей становится невозможным, хотя полимер обладает очень высокой вязкостью в сравнении с начальным олигомером. Аналогичным образом система ведет себя при отверждении другими полиаминами.

Была установлена зависимость физико-механических свойств конечного полимера и структуры отверждающего агента. С увеличением функциональности полиамина увеличивается число поперечных связей и, соответственно, прочность полимера: максимальное значение прочности материала на основе MXDA равно 2,0, ДЭТА – 2,2, ТЭТА – 2,55 кгс/см<sup>2</sup>.

Таким образом, проведенное исследование позволило провести различия между отверждением полиаминами эпоксидных смол и высокомолекулярных эпоксидных олигомеров. Была установлена зависимость между физико-механическими характеристиками отвержденных эпоксиуретановых олигомеров и типом, а также количеством аминного отвердителя. Для получения высокоэластичных материалов необходимо придерживаться избыточного содержания отвердителя, однако, не превышая равенство эпоксидных групп и молекул отвердителя в системе. Для получения высокопрочного полимера при комнатной температуре следует соблюдать эквивалентность эпоксидных и аминных групп. Показано, что проведение реакции полимеризации при повышенных температурах ведет к образованию более прочного полимера, при этом максимум прочности сдвигается в сторону эквивалентности аминного водорода и эпоксидных групп.

### Список литературы

1. Чернин, И.З. Эпоксидные полимеры и композиции / И.З. Чернин, Ф.М. Смехов, Ю.В. Жердев. – М. : Химия, 1982. – 232 с.
2. Омельченко, С.И. Модифицированные полиуретаны / С.И. Омельченко, Т.И. Кадурина. – Киев : Наук. думка, 1983. – 228 с.
3. Зайцев, Ю.С. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю.С. Зайцев, Ю.С. Кочергин, М.К. Пактер. – Киев : Наук. думка, 1990. – 200 с.
4. Черняк, К.И. Эпоксидные компаунды и их применение / К.И. Черняк. – Л. : Судостроение, 1967. – 402 с.
5. Ли, Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам / Х. Ли, К. Невилл. – М. : Энергия, 1973. – С. 49.
6. Пактер, М.К. Синтез и исследование эпоксидных олигомеров и полимеров / М.К. Пактер, Е.П. Яровая, А.И. Кузаев. – М. : НИИТЭХИМ, 1979. – С. 27–33.
7. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М. : Мир, 1988. – 224 с.

---

### **Peculiarities of Solidification of High-Molecular Epoxy Oligomers**

**V.B. Smagin**

*Research Laboratory "Becheta" Ltd., Moscow*

**Key words and phrases:** curing agent; solidification; polymer materials; durability; elasticity; epoxy oligomer.

**Abstract:** The differences in the processes of polymerization of epoxy resins and high-molecular epoxy oligomers are shown. The influence of temperature mode of epoxy oligomer solidification on the properties of produced materials is studied.

---

© В.Б. Смагин, 2007

**ДЛЯ ЗАМЕТОК**