

НИЗИН Д. Р., ЧЕРНОВ А. Н., ГОРЕНКОВА А. И.

КЛИМАТИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ПОВЫШЕННОЙ СТОЙКОСТЬЮ К УФ-ИЗЛУЧЕНИЮ¹

Аннотация. Проанализирована возможность повышения климатической стойкости эпоксидных полимеров посредством использования отвердителя, обладающего повышенной стойкостью к действию УФ-излучения как одного из основных действующих факторов окружающей среды. Установлены различия в сорбционных и упруго-прочностных характеристиках образцов эпоксидных полимеров на основе отвердителей Этал-45М и Этал-2МК, экспонированных на испытательных стендах эколого-метеорологической лаборатории МГУ им. Н.П. Огарёва (г. Саранск) в течение 12 месяцев. Выявлена возможность использования отвердителя Этал-2МК для получения эпоксидных полимеров, обладающих повышенной стабильностью свойств в условиях действия окружающей среды.

Ключевые слова: климатическая стойкость, эпоксидные полимеры, отвердитель, солнечная радиация, УФ-излучение, поверхностный слой, предел прочности при растяжении.

NIZIN D. R., CHERNOV A. N., GORENKOVA A. I.

CLIMATIC RESISTANCE OF EPOXY POLYMERS WITH IMPROVED UV RESISTANCE

Abstract. The possibility of increasing the climatic resistance of epoxy polymers through the use of a hardener with high resistance to the action of UV radiation, as one of the main environmental factors, has been analyzed. The differences in the sorption and elastic-strength characteristics of samples of epoxy polymers based on hardeners Etal-45M and Etal-2MK, exposed on the test benches of the Ecological and Meteorological Laboratory of Ogarev Mordovia State University for 12 months, established. The possibility of using hardener Etal-2MK to obtain epoxy polymers with high stability properties under environmental conditions has been shown.

Keywords: climatic resistance, epoxy polymers, hardener, solar radiation, UV radiation, surface layer, tensile strength.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ и Правительства Республики Мордовии № 18-43-130009 «Исследование влияния обратимых и не обратимых изменений в поверхностных слоях материалов на закономерности их старения под действием природных климатических факторов».

Климатическое воздействие представляет собой самую распространенную агрессивную среду, оказывающую влияние на изменение свойств материалов любого функционального назначения. Как следствие, климатическая стойкость представляет собой характеристику, определение которой потенциально необходимо для всех без исключения изделий и конструкций, в том числе на полимерной основе. Однако, определение климатической стойкости полимерных материалов производится в крайне редких случаях – преимущественно для конструкционных материалов на основе эпоксидных смол (авиа-, автомобиле- и кораблестроение, машиностроение и т.д.). При этом известно [1–3], что состав эпоксидного связующего, используемого в процессе получения соответствующего композиционного материала, является одним из определяющих факторов неизменности комплекса эксплуатационных свойств готового изделия в ходе эксплуатации. Соответственно, аналогичный подход может быть применен и для получения долговечных защитно-декоративных покрытий строительных материалов и изделий.

Принято считать [1; 5–7], что основными факторами климатического воздействия, способствующими протеканию процессов старения эпоксидных полимеров (ЭП), являются влажность окружающего воздуха и количество осадков, температуры окружающей среды и испытываемого эпоксидного полимера, а также солнечная радиация и её различные волновые составляющие. При этом старение эпоксидных полимеров под действием первых двух факторов может происходить по всему объему рассматриваемого материала, в то время как солнечная радиация и её составляющие оказывают воздействие исключительно в поверхностных слоях образцов. Толщина поверхностного слоя полимерного материала, разрушенного под действием световых волн, как правило, крайне мала по сравнению с общей толщиной испытываемого образца. Однако, нарушение целостности поверхностного слоя может приводить к повышению скорости сорбции (десорбции) атмосферной влаги и загрязняющих веществ в толщу полимерного материала, что, в перспективе, приводит к ещё большему снижению их физико-механических свойств. Как следствие, защита эпоксидных полимеров от действия УФ-излучения представляет собой один из возможных путей повышения климатической стойкости защитно-декоративных покрытий.

Известно [8–10], что свойства эпоксидных полимеров во многом зависят от типа используемого отвердителя. Как следствие, можно утверждать, что замена стандартного отвердителя на обладающий повышенной стойкостью к действию УФ-излучения, позволит получить полимер с повышенной стойкостью к воздействию света.

В проведенных ранее исследованиях [11] авторами были получены кривые изменения предела прочности при растяжении для образцов эпоксидных полимеров четырех различных составов на основе отвердителя Этал-45М в процессе 12 месяцев натурного экспонирования.

Согласно данным исследованиям, за время экспонирования, снижение механической прочности образцов составило от 30 до 70% от первоначального значения. С целью уменьшения данного показателя была произведена замена отвердителя марки Этал-45М на Этал-2МК. В соответствии с заявлением производителя (АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ»), данный отвердитель предназначен для получения лакокрасочных покрытий, стойких к действию УФ-излучения.

В работе проведена оценка влияния типа используемого отвердителя на климатическую стойкость полимеров на основе модифицированных эпоксидных смол. Составы исследуемых полимерных материалов приведены в таблице 1. На рисунке 1 приведены кривые изменения массы образцов ЭП, отвержденных с помощью Этал-2МК (сплошные линии) и Этал-45М (пунктирные линии). Полученные результаты позволяют сформулировать ряд гипотез относительно влияния отвердителя на сорбционно-десорбционные процессы, протекающие в структуре эпоксидных полимеров.

Таблица 1

Составы исследуемых эпоксидных полимеров

Марка отвердителя	Состав смоляной части			
	ЭД-20	(90% ЭД-20 + 10% Этал-1)	(75% ЭД-20 + 25% Этал-1)	Этал-247
Этал-45М	100:50	90:10:50	75:25:50	100:47,5
Этал-2МК	100:45	90:10:45	75:25:45	100:42,75

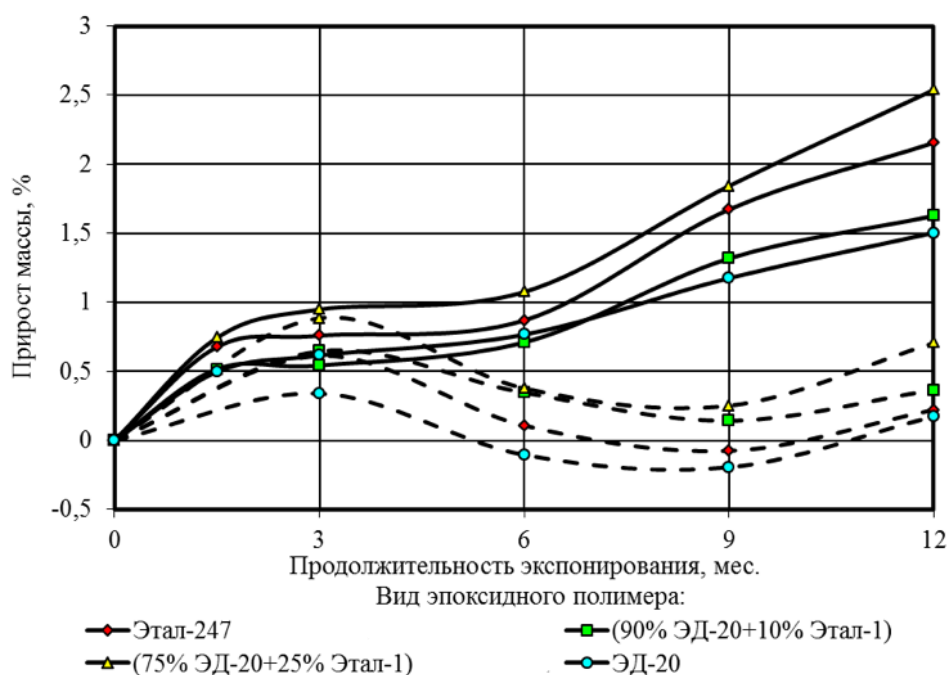


Рис. 1. Изменение массы образцов ЭП в зависимости от вида используемого отвердителя: Этал-2МК (сплошные линии), Этал-45М (пунктирные линии).

В первую очередь, данные результаты свидетельствуют об определяющей роли вида отвердителя в процессе формирования структуры полимерной сетки. Так, кривые изменения массы образцов в зависимости от длительности натурального экспонирования для составов с отвердителем одного вида характеризуются общей формой. Единственным различием в данном случае выступает начальный этап экспонирования, который, в свою очередь, свидетельствует о существовании различий в скорости сорбции влаги в зависимости от состава смоляной части. При этом части кривых на других временных отрезках характеризуются практически одинаковым наклоном по отношению к положительному направлению оси абсцисс.

Расхождения направлений процессов сорбции-десорбции атмосферной влаги на временных отрезках 3 – 6 и 6 – 9 месяцев для составов на основе отвердителей Этал-45М и Этал-2МК не могут быть с достаточной степенью точности охарактеризованы без привлечения графиков изменения механической прочности образцов (рис. 2, а – г).

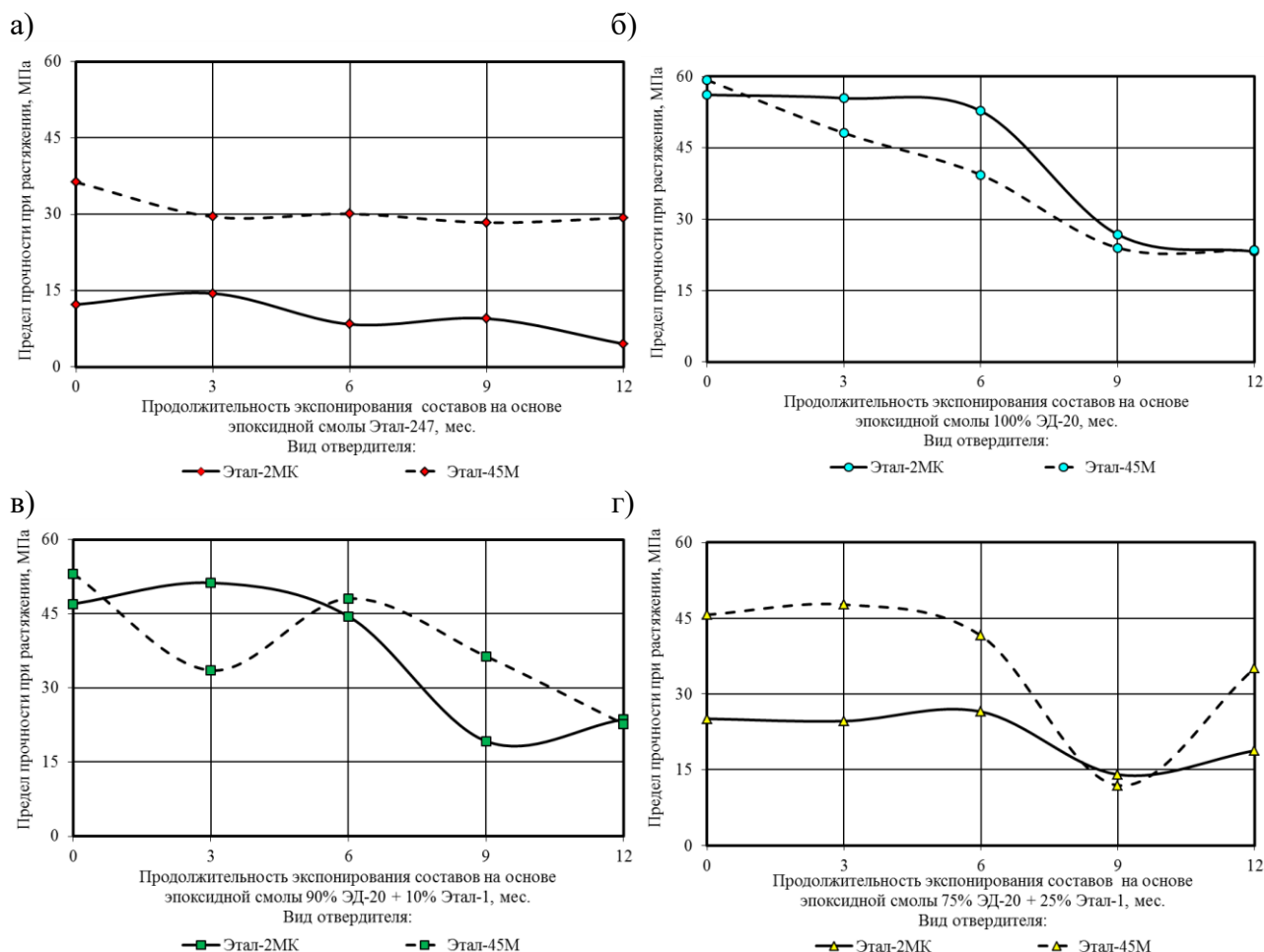


Рис. 2. Изменение предела прочности ЭП при растяжении в процессе натурального экспонирования в зависимости от вида отвердителя (Этал-2МК и Этал-45М) и эпоксидного связующего: а – Этал-247; б – ЭД-20; в – 90% ЭД-20 + 10% Этал-1; г – 75% ЭД-20 + 25% Этал-1.

Монотонный рост влагосодержания образцов эпоксидных полимеров на основе отвердителя марки Этал-2МК на всем протяжении процесса натурального экспонирования, в отличие от составов, отверждаемых Этал-45М, может быть обусловлен различиями в реакционной способности и химическом составе полимерной сетки. Так, для составов на основе Этал-2МК может быть характерна существенно большая доля химически связанной воды, наиболее активно образующейся в процессе термовлажностного старения и не удаляющейся из структуры полимерной матрицы при дальнейшем экспонировании. В свою очередь, форма кривой изменения массы в процессе натурального старения для образцов, отверждаемых Этал-45М, может быть обусловлена потерями массы образца вследствие частичного вымывания из структуры полимерной матрицы непрореагировавших реакционно-способных групп разбавителя Этал-1 (рис. 1).

Следует отметить, что для всех составов на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и отвердителя Этал-2МК (рис. 2, б, в, г) снижение механической прочности наблюдается исключительно на временном промежутке с 6 по 9 месяц экспонирования, что соответствует периоду с 1 июня по 31 августа. На других временных промежутках изменение предела прочности между смежными контрольными точками находится в пределах статистической погрешности. Это свидетельствует о важной роли именно процесса термовлажностного старения в изменении механической прочности образцов данной серии составов.

Следует отметить, что для составов на основе отвердителя Этал-45М после 12 месяцев натурального экспонирования прирост массы не превышает 0,7%, в то время как для образцов, отверждаемых Этал-2МК, он варьируется от 1,5 до 2,5% (рис. 1). Однако, учитывая практически полное совпадение прочностных характеристик некоторых составов после 12 месяцев экспонирования (рис. 2, б, в), можно предположить наличие, в случае составов на основе Этал-45М, дополнительных причин снижения прочностных свойств образцов – например, разрушения поверхностных слоев вследствие светового старения. Как следствие, мы можем предположить повышение стойкости образцов эпоксидных полимеров на основе отвердителя марки Этал-2МК к действию УФ-излучения. Анализ изменения прочностных характеристик образцов на основе эпоксидной смолы Этал-247 и Этал-2МК показал, что механическая прочность данного состава значительно ниже аналогичного показателя образцов, отверждаемых Этал-45М. При этом состав Этал-247 + Этал-45М характеризуется наибольшей стабильностью свойств на всем промежутке экспонирования.

На основании полученных данных можно сделать вывод о целесообразности использования отвердителя Этал-2МК совместно с эпоксидными связующими на основе ЭД-20 и 90% ЭД-20 + 10% Этал-1, что позволяет получить ЭП с повышенной стойкостью к действию УФ-излучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения // Деформация и разрушение материалов. – 2010. – № 11. – С. 19–27.
2. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. II. Релаксация исходной структурной неравномерности градиент свойств по толщине // Деформация и разрушение материалов. – 2010. – № 12. – С. 40–46.
3. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. III. Релаксация исходной структурной неравномерности градиент свойств по толщине // Деформация и разрушение материалов. – 2011. – № 1. – С. 34–40.
4. Павлов Н.Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. – М.: Химия, 1982. – 224 с.
5. Низина Т.А., Селяев В.П., Низин Д.Р., Артамонов Д.А. Климатическая стойкость полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных связующих // Региональная архитектура и строительство. – 2015. – № 1. – С. 34–42.
6. Климатические испытания строительных материалов / под общ. ред. д-ра техн. наук проф. О.В. Старцева, акад. РААСН д-ра техн. наук проф. В.Т. Ерофеева, акад. РААСН д-ра техн. наук проф. В.П. Селяева. – М.: АСВ, 2017. – 558 с.
7. Селяев В.П., Старцев В.О., Низина Т.А., Старцев О.В., Низин Д.О., Молоков М.В. Анализ пластифицирующего воздействия влаги на климатическую стойкость эпоксидных полимеров, модифицированных алифатическим разбавителем Этал-1 // Вестник Приволжского территориального отделения РААСН. – Вып. 21. – Нижний Новгород, 2018. – С. 200–205.
8. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам – М.: Энергия, 1973. – 416 с.
9. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. – Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. – 370 с.
10. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. – Казань: Дом печати, 2004. – 446 с.
11. Nizin D.R., Nizina T.A., Selyaev V.P., Chernov A.N., Gorenkova A.I. Natural Climatic Aging of Epoxy Polymers Taking into Account the Seasonality Impact // Key Engineering Materials. – 2019. – Vol. 799. – P. 159–164.