

АРТАМОНОВ Д. А., НИЗИН Д. Р., ЧЕРНОВ А. Н., АНДРОНЫЧЕВ Д. О.,

КУЗНЕЦОВ Н. М., АСТАШКИН Е. Э., БАЗАЕВА В. В.

**ВЛИЯНИЕ ОТВЕРДИТЕЛЯ НА УПРУГО-ПРОЧНОСТНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ
ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ, ЭКСПОНИРОВАННЫХ В НАТУРНЫХ УСЛОВИЯХ¹**

Аннотация. Приведены результаты испытаний составов полимерных композитов на основе эпоксидных связующих, экспонированных в условиях воздействия природных климатических факторов умеренного климата. Выполнен анализ изменения суммарной солнечной радиации и ультрафиолетовых излучений диапазонов А и В. Определено влияние длительности экспонирования и интенсивности актинометрических параметров на изменение упруго-прочностных характеристик полимерных композитов. Определены коэффициенты экспоненциального уравнения, описывающего изменение относительного предела прочности и удлинения эпоксидных композитов при растяжении.

Ключевые слова: полимерные композиты, эпоксидные связующие, отвердители, длительность экспонирования, актинометрические параметры, предел прочности при растяжении, относительное удлинение.

ARTAMONOV D. A., NIZIN D. R., CHERNOV A. N., ANDRONYCHEV D. O.,

KUZNETSOV N. M., ASTASHKIN E. E., BAZAEVA V. V.

**THE IMPACT OF HARDENER ON ELASTIC-STRENGTH PARAMETERS
OF EPOXY POLYMERS EXPOSED TO NATURAL CONDITIONS**

Abstract. The article provides the results of testing polymer composites based on epoxy binders and exposed to natural climatic factors of the temperate climate. The analysis of summary solar radiation and ultraviolet radiation ranges A and B is completed. The effect of exposure duration and intensity of actinometrical parameters on the elastic-strength properties of polymer composites is studied. The coefficients of the exponential equation describing the change of relative strength and extension of epoxy composites under tension are calculated.

Keywords: polymer composites, epoxy binders, hardeners, exposure duration, actinometrical parameters, tensile strength, relative extension.

Полимерные композиционные материалы и покрытия на их основе все чаще находят применение в качестве защитно-декоративных покрытий строительных конструкций, в том числе работающих в условиях воздействия природных климатических факторов [1–6]. При этом известно, что одним из главных недостатков полимерных композитов является их достаточно низкая стойкость к действию климатических факторов. Исследования в области

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-01008.

старения полимеров [5; 7–15] демонстрируют, что большинство полимерных материалов существенно деградирует со временем. Старение полимерных материалов происходит под действием агрессивных факторов окружающей среды и сопровождается изменением химической и физической структур.

Известно, что свойства полимерных композитов, а также их стойкость в процессе экспонирования во многом определяется видом отверждающей системы [4; 6], что делает крайне актуальным оценку климатической стойкости полимерных материалов с выявлением наиболее эффективных отвердителей.

В данной работе при изготовлении полимерных составов использовалась эпоксидная смола ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), являющаяся одной из наиболее распространенных во множестве отраслей, в том числе и в строительной. Однако она обладает достаточно высокой вязкостью, что приводит к необходимости применения технологических решений, позволяющих повысить подвижность связующих на ее основе.

В качестве отвердителей использовались марки Этал-1440, Этал-1460 и Этал-45М производства АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ». Все используемые отвердители относятся к аминному типу, нетоксичны, предназначены для холодного отверждения, что является наиболее целесообразным при применении получаемых составов покрытий для повышения несущей способности и защиты строительных конструкций от агрессивных факторов.

Отвердитель Этал-1440 предназначен для отверждения эпоксидных смол и компаундов при температуре не ниже +5 °С, имеющих повышенные требования по теплостойкости. Не содержит летучие вещества и метафенилендиамин, рекомендуется для изготовления компаундов, устойчивых к перепадам температур от –40 до +150 °С. При совмещении с ЭД-20 обладают жизнеспособностью 2,5 часа и теплостойкостью по Мартенсу не менее 150 °С.

Отвердитель Этал-1460 предназначен для отверждения эпоксидных смол при температуре от 0 до +40 °С при любой влажности и под водой. По данным производителя, данный отвердитель обеспечивает высокую адгезию и рекомендуется для изготовления антикоррозионных покрытий, стойких к воздействию воды, кислот и щелочей.

Отвердитель Этал-45М предназначен для отверждения эпоксидных смол при температуре от –7 до +45 °С в условиях любой влажности; при совмещении со смолой ЭД-20 имеет в три раза большую жизнеспособность и значительно более низкую (около 60 °С) температуру экзотермической реакции по сравнению с композициями, отверждаемыми полиэтиленполиамином.

Основные показатели эпоксидных композитов в зависимости от вида используемого отвердителя приведены в таблице 1. Установлено, что наибольшей прочностью при

растяжении обладает состав на основе отвердителя Этал-45М. Замена Этал-45М на Этал-1440 приводит к снижению прочностных показателей на 10,8%, на Этал-1460 – 20,4%. При этом наибольшее относительное удлинение при максимальной нагрузке (9,77%) зафиксировано для эпоксидного композита ЭД-20 + Этал-1440, наименьшее (8,18%) – для ЭД-20 + Этал-1460.

Таблица 1

Свойства эпоксидных композитов в исходном состоянии

| Исследуемая характеристика | Марка отвердителя | | |
|------------------------------------------------------|-------------------|-----------|----------|
| | Этал-1440 | Этал-1460 | Этал-45М |
| Плотность, г/см ³ | 1,63 | 1,57 | 1,64 |
| Предел прочности при растяжении, МПа | 52,86 | 47,16 | 59,28 |
| Относительное удлинение при максимальной нагрузке, % | 9,77 | 8,18 | 8,62 |

Натурные испытания исследуемых составов проводились на испытательной площадке Национального исследовательского Мордовского государственного университета имени Н. П. Огарёва с 1 декабря 2014 года в течение 12 месяцев. Контрольными точками для измерения упруго-прочностных характеристик образцов были выбраны 45, 90, 180, 270 и 365 суток. Фиксация метеорологических (температура, относительная влажность воздуха, атмосферное давление, скорость и направление ветра, осадки), экологических (концентрации загрязняющих веществ) и актинометрических (суммарная солнечная радиация и ультрафиолетовое излучение А (320-400 нм) и В (280-320 нм)) параметров осуществлялась с помощью автоматической станции контроля с частотой 20 и 10 минут в круглосуточном режиме [16].

Анализ изменения предела прочности исследуемых составов при растяжении показал (рис. 1), что наибольшее, практически монотонное, снижение свойств в течение 180 и 270 суток наблюдается для композитов, отверждаемых, соответственно, Этал-1460 и Этал-45М. На дальнейших временных этапах зафиксировано стабилизация свойств эпоксидных композитов. К концу исследуемого периода натурального экспонирования наблюдается снижение прочностных показателей на 60% для состава с отвердителем Этал-45М и на 69% – с Этал-1460.

Наибольшая стабильность свойств через 12 месяцев климатического воздействия в условиях умеренного климата (г. Саранск) зафиксирована для эпоксидного композита, отверждаемого Этал-1440; снижение предела прочности при растяжении в этом случае не превышает 34%.

Известно, что наибольшее агрессивное воздействие на полимерные композиционные материалы, как правило, оказывает УФ-облучение в интервале длин волн 300-400 нм

[5; 7; 8]. Под действием ультрафиолетового излучения разрушаются связи в молекулах полимерах, что является основной причиной негативного влияния солнечной радиации. В работе [17] показано, что наибольшее воздействие солнечная радиация оказывает в диапазоне 280÷2800 нм, а в особенности – ее ультрафиолетовая компонента в диапазоне 280÷320 нм. Видимая компонента поглощается полимерами, но относительно слабо, и обладает меньшей фотохимической активностью.

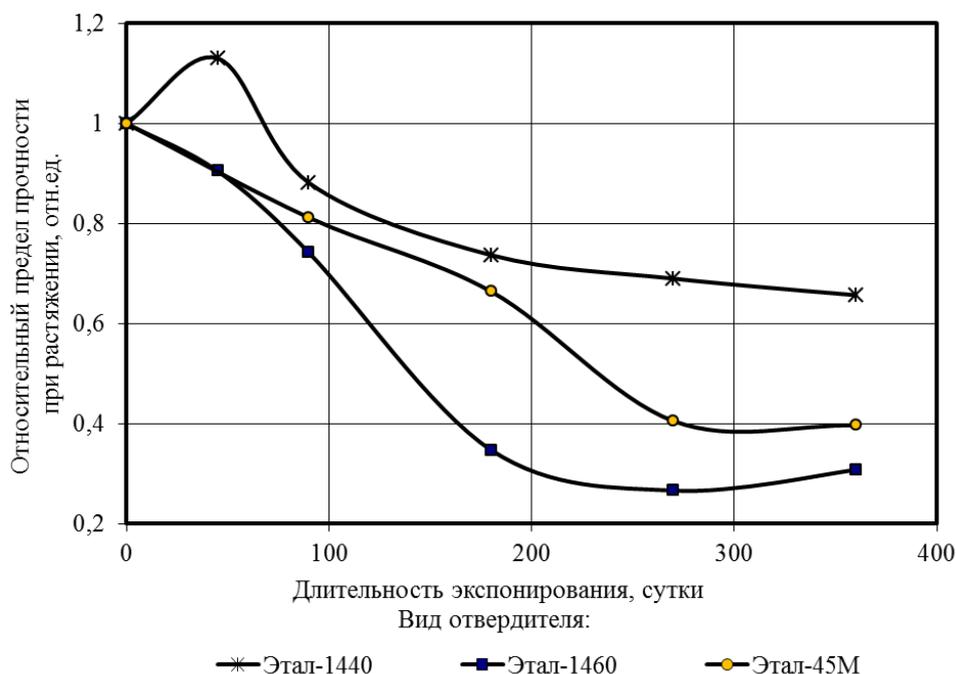


Рис. 1. Изменение относительного предела прочности эпоксидных композитов при растяжении в зависимости от длительности натурального экспонирования.

Изменение интенсивности актинометрических параметров (суммарной солнечной радиации и ультрафиолетовых излучений диапазона А и В) в течении 12 месяцев 2014-15 гг. представлено таблице 2. Установлено, что интенсивность суммарного солнечного воздействия и ультрафиолетового излучение диапазона А в весенние, летние и осенние сезоны повышается по сравнению с зимними месяцами, соответственно, в 5.01÷5.08, 6.01÷6.12 и 1.8÷2.11 раз. Суммарное ультрафиолетовое излучение диапазона В при этом для тех же исследуемых периодов по сравнению с зимним сезоном повышается в 15.4, 25.95 и 5.23 раза.

Для описания изменения относительного предела прочности эпоксидных композитов при растяжении в зависимости длительности экспонирования и актинометрических параметров использовалась экспоненциальная зависимость вида:

$$\Delta\sigma_{\text{раст.}}^X = \exp(\alpha_X \cdot X^{\beta_X}), \quad (1)$$

где α_X , β_X – коэффициенты уравнения, зависящие от состава исследуемого композита; X – переменный фактор, отождествляемый в зависимости от вида анализируемых кривых с

длительностью экспонирования (T , сутки), суммарной солнечной радиацией (Q , МДж/м²) или суммарным ультрафиолетовым излучением диапазона А (U_A , МДж/м²), В (U_B , кДж/м²).

Таблица 2

Значения актинометрических параметров в зависимости от месяца натурального экспонирования

| Месяц, год | Актинометрический параметр | | |
|----------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | Q , МДж/м ² | U_A , МДж/м ² | U_B , кДж/м ² |
| декабрь, 2014 | 40,35 | 1,90 | 0,00 |
| январь, 2015 | 65,56 | 3,51 | 9,90 |
| февраль, 2015 | 123,60 | 6,60 | 46,50 |
| март, 2015 | 332,80 | 16,56 | 178,62 |
| апрель, 2015 | 336,95 | 17,93 | 227,76 |
| май, 2015 | 497,18 | 25,57 | 462,00 |
| июнь, 2015 | 495,30 | 25,87 | 537,18 |
| июль, 2015 | 491,08 | 25,62 | 525,54 |
| август, 2015 | 420,79 | 20,72 | 400,74 |
| сентябрь, 2015 | 300,50 | 13,18 | 220,98 |
| октябрь, 2015 | 135,82 | 5,95 | 62,70 |
| ноябрь, 2015 | 47,21 | 2,47 | 11,46 |

Графические зависимости, описывающие изменение относительного предела прочности исследуемых составов при растяжении в зависимости от суммарной солнечной радиации представлены на рисунке 2.

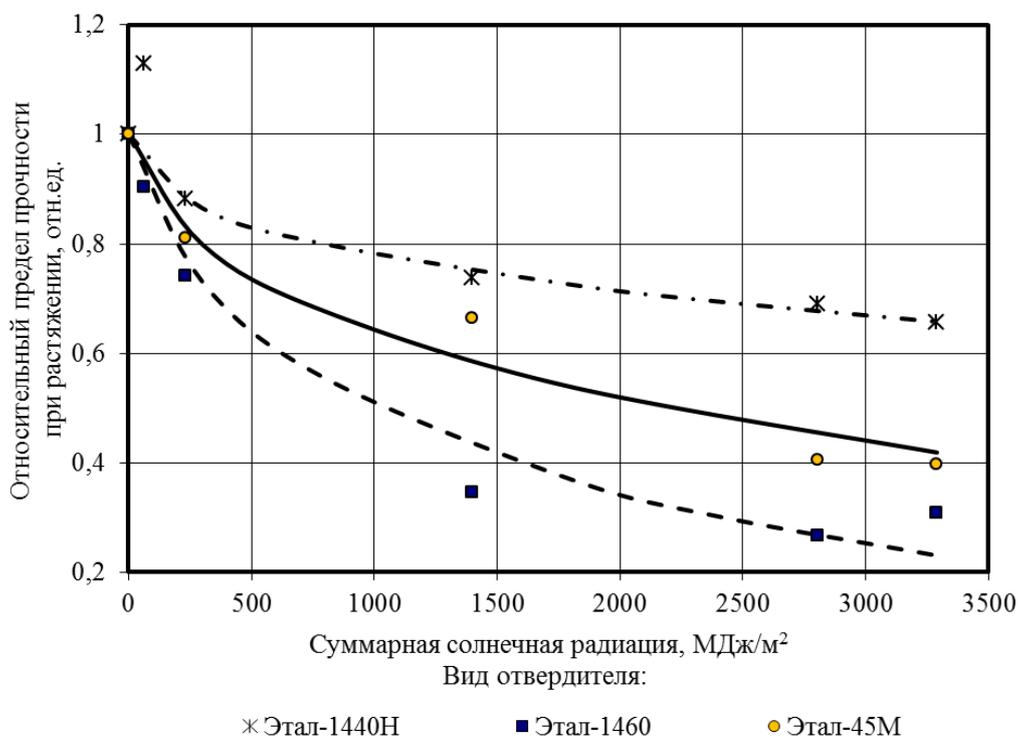


Рис. 2. Изменение относительного предела прочности эпоксидных композитов при растяжении в зависимости от интенсивности суммарной солнечной радиации.

Зависимость (1) также использовалась для описания изменения в процессе натурального климатического воздействия и относительного удлинения эпоксидных композитов при максимальной растягивающей нагрузке (см. рис. 3).

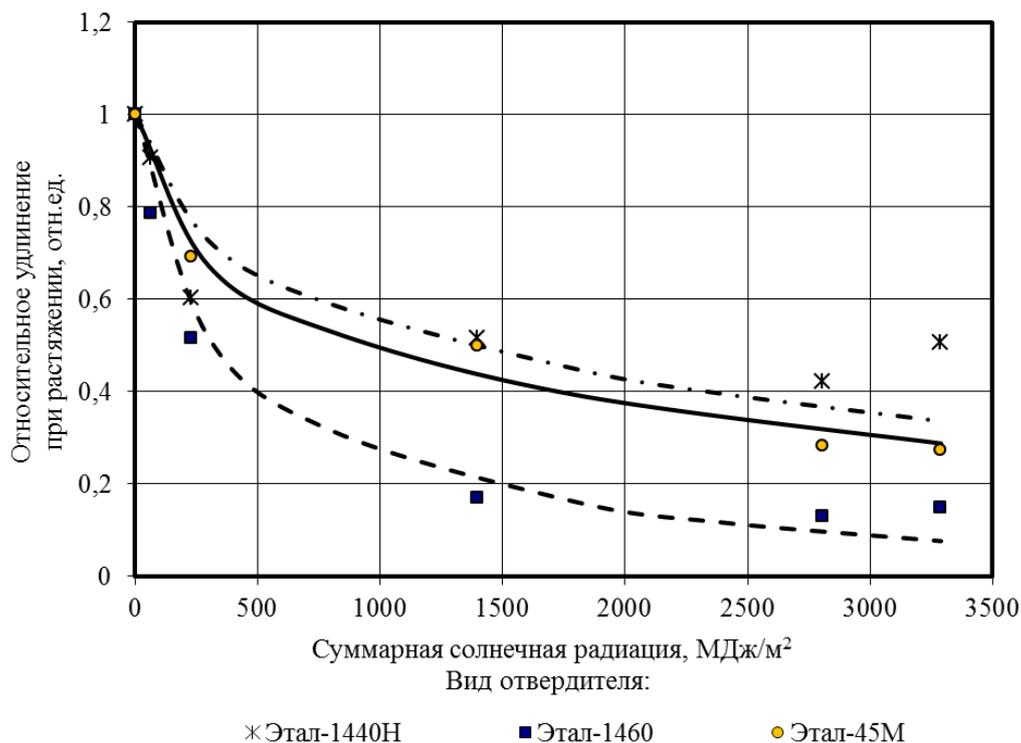


Рис. 3. Изменение относительного удлинения эпоксидных композитов при растяжении в зависимости от интенсивности суммарной солнечной радиации.

Значения коэффициентов аппроксимирующих зависимостей и коэффициентов детерминации R^2 приведены в таблице 3.

Таблица 3

Значения коэффициентов уравнения (1), описывающего влияние длительности экспонирования (T), интенсивности суммарной солнечной радиации (Q) и ультрафиолетовых излучений диапазона А (U_A) и В (U_B) на прочностные и деформативные характеристики эпоксидных композитов ЭК, экспонированных в умеренном климате (г. Саранск)

| Вид отвердителя | Коэффициенты уравнения | Значения коэффициентов уравнения (1) в зависимости от варьируемых факторов | | |
|-----------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-----------|-------|
| | | α_x | β_x | R^2 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Относительный предел прочности при растяжении | | | | |
| Этал-1440 | T , сутки | $-2,69 \times 10^{-3}$ | 0,876 | 0,754 |
| | Q , МДж/м ² | $-1,15 \times 10^{-2}$ | 0,444 | 0,773 |
| | U_A , МДж/м ² | $-4,21 \times 10^{-2}$ | 0,448 | 0,774 |
| | U_B , кДж/м ² | $-3,78 \times 10^{-2}$ | 0,301 | 0,858 |

| | | | | |
|----------------------------------------|----------------------------|------------------------|-------|-------|
| Этал-1460 | T , сутки | $-8,97 \times 10^{-2}$ | 1,284 | 0,925 |
| | Q , МДж/м ² | $-7,96 \times 10^{-3}$ | 0,644 | 0,975 |
| | U_A , МДж/м ² | $-5,28 \times 10^{-2}$ | 0,649 | 0,976 |
| | U_B , кДж/м ² | $-1,22 \times 10^{-1}$ | 0,295 | 0,982 |
| Этал-45М | T , сутки | $-1,10 \times 10^{-3}$ | 1,161 | 0,971 |
| | Q , МДж/м ² | $-8,88 \times 10^{-3}$ | 0,566 | 0,967 |
| | U_A , МДж/м ² | $-4,65 \times 10^{-2}$ | 0,572 | 0,967 |
| | U_B , кДж/м ² | $-4,15 \times 10^{-2}$ | 0,380 | 0,957 |
| Относительное удлинение при растяжении | | | | |
| Этал-1440 | T , сутки | $-4,89 \times 10^{-3}$ | 1,055 | 0,989 |
| | Q , МДж/м ² | $-2,33 \times 10^{-2}$ | 0,529 | 0,995 |
| | U_A , МДж/м ² | $-8,77 \times 10^{-2}$ | 0,533 | 0,995 |
| | U_B , кДж/м ² | $-1,43 \times 10^{-1}$ | 0,249 | 0,997 |
| Этал-1460 | T , сутки | $-5,22 \times 10^{-3}$ | 0,908 | 0,983 |
| | Q , МДж/м ² | $-3,15 \times 10^{-2}$ | 0,452 | 0,987 |
| | U_A , МДж/м ² | $-1,49 \times 10^{-1}$ | 0,456 | 0,987 |
| | U_B , кДж/м ² | $-2,92 \times 10^{-1}$ | 0,226 | 0,994 |
| Этал-45М | T , сутки | $-4,71 \times 10^{-3}$ | 0,970 | 0,987 |
| | Q , МДж/м ² | $-2,62 \times 10^{-2}$ | 0,477 | 0,986 |
| | U_A , МДж/м ² | $-1,06 \times 10^{-1}$ | 0,482 | 0,986 |
| | U_B , кДж/м ² | $-9,56 \times 10^{-2}$ | 0,321 | 0,981 |

Из анализа графических зависимостей установлено, что натурное экспонирование эпоксидных композитов сопровождается существенным снижением деформативных характеристик (см. рис. 3), что свидетельствует об их охрупчивании. Через год натуральных испытаний относительное удлинение образцов в зависимости от вида отвердителя снизилось на 85, 73 и 49%, соответственно, для композитов, отверждаемых Этал-1460, Этал-45М и Этал-1440.

По результатам проведенных исследований выявлено, что наиболее высокой стойкостью в условиях воздействия натуральных климатических факторов обладает эпоксидный композит на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и отвердителя Этал-1440. Для данного состава зафиксировано наименьшее снижение предела прочности и удлинения при растяжении как в абсолютных (рис. 1), так и в относительных величинах (см. рис. 2 - 3).

Возможность параллельной фиксации актинометрических параметров позволяет оценить влияние интенсивности солнечной радиации и суммарного ультрафиолетового

излучения диапазонов А и В на упруго-прочностные показатели эпоксидных композитов. Наиболее интенсивное изменение характеристик происходит, как правило, на начальном этапе экспонирования. Последующее воздействие климатических факторов приводит к более плавному снижению прочностных и деформативных характеристик исследуемых составов эпоксидных композитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чернин И. З., Смахов Ф. М., Жердев Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. – 232 с.
2. Соломатов В. И., Селяев В. П. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1987. – 264 с.
3. Соломатов В. И., Селяев В. П., Соколова Ю. А. Химическое сопротивление материалов. – 2-е изд., перераб. и дополн. – М.: РААСН, 2001. – 284 с.
4. Хозин В. Г. Усиление эпоксидных полимеров. – Казань: Дом печати, 2004. – 446 с.
5. Низина Т. А. Защитно-декоративные покрытия на основе эпоксидных и акриловых связующих. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2007. – 258 с.
6. Селяев В. П., Иващенко Ю. Г., Низина Т. А. Полимербетоны: монография. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2016. – 284 с.
7. Павлов И. Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. – М.: Химия, 1982. – 220 с.
8. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. – М.: Наука, 1982. – 360 с.
9. Кириллов В. Н., Старцев О. В., Ефимов В. А. Климатическая стойкость и повреждаемость полимерных композиционных материалов, проблемы и пути решения // *Авиационные материалы и технологии: юбилейный науч.-технич. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»)*. – М.: ВИАМ, 2012. – С. 412–423.
10. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров / пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 446 с.
11. Низина Т. А., Селяев В. П., Низин Д. Р., Артамонов Д. А. Климатическая стойкость композиционных строительных материалов в натуральных условиях эксплуатации [Электронный ресурс] // *Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях: проблемы и перспективы: сборник докладов II Всероссийской научно-технической конференции, 2015.* – Режим доступа: <http://conf.viam.ru/conf/173/proceedings>.

12. 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.
13. Низин Д. Р., Артамонов Д. А., Чернов А. Н., Низина Т. А. Результаты натурных испытаний полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных связующих // Огарёв-online. Раздел «Технические науки». – 2014. – Спецвыпуск. – Режим доступа: <http://journal.mrsu.ru/arts/rezultaty-naturnykh-ispytaniij-polimernykh-kompozicionnykh-materialov-na-osnove-ehpoksidnykh-svyazuyushhikh>.
14. Каблов Е. Н., Старцев О. В., Кротов А. С., Кириллов В. Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. III. Значимые факторы старения // Деформация и разрушение материалов. – 2011. – № 1. – С. 34–40.
15. Хозин В. Г., Воскресенский В. А. Старение отвержденных эпоксидных смол // Пластические массы. – 1969. – № 6. – С. 53–55.
16. Низина Т. А., Селяев В. П. Материальная база вуза как инновационный ресурс развития национального исследовательского университета // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций: матер. Всеросс. науч.-техн. конф. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2014. – С. 115–121.
17. Старцев О. В., Вапиров Ю. М., Кирюшкин С. Г., Торсуева Е. С. Физико-химические процессы в полиэтилене при старении в естественных и искусственных условиях // Докл. АН СССР, 1985. – Т. 280. – № 4. – С. 946–950.