

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА
НА ОСНОВЕ СМОЛЫ ЭД-20 И НАНОДИСПЕРСИИ
СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

Д. М. Мордасов¹, П. В. Макеев¹, Д. Л. Полушкин², М. Д. Мордасов¹

*Кафедра «Материалы и технология» (1);
Технологический институт (2), ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
г. Тамбов, Россия; mit@mail.nnn.tstu.ru*

Ключевые слова: ИК-спектроскопия; композиционный материал; нанодисперсия; полимер; спектр поглощения; структура; характеристические частоты.

Аннотация: Проведен ИК-спектральный анализ полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной смолы и наноразмерной водной дисперсии сополимера стирола и акриловой кислоты. В качестве отвердителя эпоксидной смолы использовался полиэтиленполиаминный состав. На основе анализа спектров поглощения ИК-излучения показано, что в результате взаимодействия эпоксидной смолы с отвердителем формируются поперечные межмолекулярные связи, а в присутствии карбоксильных групп стирол-акрилового сополимера происходит раскрытие эпоксидных колец с образованием вторичных гидроксильных групп и формированием линейной полимерной структуры. Повышение степени линейной полимеризации эпоксидной смолы обуславливает пластичность материала, а наличие реакционно-способных гидроксильных групп – высокую адгезию к различного вида основаниям и способность к образованию химически прочных связей с минеральными наполнителями при использовании полимерного композита в качестве матрицы полимер-минеральных композиционных материалов.

Российский строительный рынок сегодня предлагает широкий спектр смесей и растворов для обустройства защитно-декоративных покрытий строительных конструкций.

Существующий спрос на ремонтные, герметизирующие и другие составы функциональных покрытий для различного вида оснований требует создания материалов, способных эксплуатироваться в широком диапазоне изменения условий окружающей среды, характерном для многих регионов России, обладающих повышенными эксплуатационными свойствами и адгезией к широкому классу конструкционных материалов.

Большинство используемых защитных материалов и покрытий представляет собой сложные композиции, состоящие из наполнителя и связующего. В настоящее время в строительстве широко применяются полимерцементные составы, что связано с их высокой технологичностью, качеством получаемых покрытий и другими преимуществами. Совместное использование в составе таких композитов

минеральных и полимерных материалов позволяет регулировать их физико-химические, физико-механические характеристики, адгезионные и диэлектрические свойства. Введение соответствующего наполнителя способствует также и увеличению специальных характеристик изделия.

Характеристики полимер-минеральных растворов и их долговечность в первую очередь определяются структурой, поэтому важно понимать процессы структурообразования при твердении такой системы и целенаправленно влиять на их протекание.

Несмотря на многочисленные попытки оптимизации рецептур строительно-отделочных композиций и технологий их нанесения, проблема повышения межфазного взаимодействия таких материалов с различного вида основаниями не теряет своей актуальности.

В работе [1] проведены всесторонние исследования композиций, в которых в качестве полимерной добавки использовался раствор в стироле продуктов поликонденсации малеинового и фталевого ангидридов с этиленгликолем. Исследованию свойств полимерцементных композиций на основе эпоксидной смолы посвящены работы [2, 3]. Опыт применения латексов, водорастворимых полимеров, жидких смол и мономеров в качестве добавок в бетоны показан в работе [4].

Анализ современного состояния исследований как в России, так и за рубежом в области применения полимерных добавок в цементных растворах, указывает на актуальность использования эпоксидных связующих, акриловых сополимеров и сополимеров стирола.

Полимер-минеральные композиционные материалы (ПМКМ), в которых в качестве полимерной матрицы выступают эпоксидные смолы известны. Эпоксидные смолы (олигомеры) – низкомолекулярные линейные полимеры, характеризующиеся улучшенными технологическими свойствами. Трехмерную пространственно-сшитую структуру эпоксидных смол формируют путем введения отвердителей, которые обеспечивают образование сетчатой структуры с химическими связями между макромолекулами. Основным недостатком таких материалов определяется свойствами эпоксидной смолы – высокой вязкостью, жесткостью и хрупкостью. Данный недостаток может быть устранен путем модификации эпоксидных олигомеров различного рода полимерными добавками, которые улучшают ее технологические и эксплуатационные свойства, снижают расход олигомера. Традиционно используемые для этих целей алифатические эпоксидные смолы и циклокарбонаты решают проблему, однако, применение композиций на их основе в качестве строительно-отделочных материалов, позволяющих эффективно защищать различные конструкционные стеновые материалы от воздействий окружающей среды, ограничено низкими значениями их паропроницаемости и невысокой пигментоемкостью.

Решение заявленной проблемы возможно на основе комплексного подхода, включающего подготовку и исследование взаимодействий отдельных компонентов (полимерных и минеральных) с последующим изучением их взаимного влияния [5 – 7] и разработкой состава и технологии изготовления ПМКМ.

В настоящей работе в целях разработки и оптимизации состава полимерного композита для его применения в качестве матрицы ПМКМ изучены процессы, происходящие при взаимодействии наноразмерной водной дисперсии сополимера стирола и акриловой кислоты с эпоксидным олигомером ЭД-20 и полиэтиленполиаминным отвердителем. Основные требования, предъявляемые к полимерной матрице ПМКМ – высокая адгезия к различного вида основаниям, пластичность, способность к образованию химически прочных связей с минеральными наполнителями.

Для исследования физико-химических процессов при сшивании молекул композита проводили спектральный анализ на ИК Фурье-спектрометре VERTEX 70.

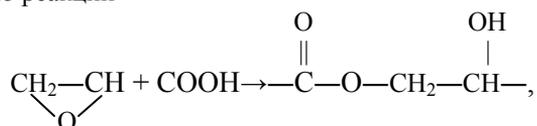
При взаимодействии ИК-потока с анализируемым веществом происходит поглощение излучения определенных частот, называемых характеристическими.

Поглощение излучения характеристической частоты обусловлено присутствием в молекуле определенных функциональных групп. Анализ полученных ИК-спектров полимерных композитов заключался в определении положений максимумов характеристических полос, их интенсивности и формы.

На рисунке 1 представлены ИК-спектры исходных компонентов (ЭД-20, дисперсия частиц сополимера стирола и акриловой кислоты) и полимерных композитов на их основе (15 масс. % ЭД-20 (кривая 1) и 4 масс. % ЭД-20 (кривая 2)).

В инфракрасном спектре отвержденной смолы ЭД-20 (отвердитель ПЭПА) идентифицированы характеристические пики деформационных колебаний связей эпоксидной группы $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}$ при 914 см^{-1} , $\text{C}-\text{O}$ при 827 и 1247 см^{-1} , $-\text{C}-\text{H}$ при 3055 см^{-1} . В качестве аналитической полосы будем использовать полосу поглощения в области $(830 \pm 3) \text{ см}^{-1}$ [8]. По интенсивности данной полосы можно судить о деформационных колебаниях связи $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ в эпоксидной группе, а, следовательно, и о количестве реакционно-способных эпоксидных групп в полимере. Анализ ИК-спектров композитов на основе ЭД-20 и стирол-акриловой дисперсии (САД) (см. рис. 1) показывает, что степень конверсии (исчезновение реакционно-способных групп) у них выше (в 8 раз у композита с 15 масс. % ЭД-20 и в 20 раз – с 4 масс. % ЭД-20), чем у эпоксидной смолы без добавок.

Наибольшее количество остаточных реакционно-способных групп наблюдается у отвержденной эпоксидной смолы ЭД-20, что связано с недостатком отвердителя. При взаимодействии функциональных групп $-\text{OH}$, входящих в состав карбоксильных групп стирол-акриловой дисперсии, с эпоксидными группами происходит раскрытие эпоксидного кольца с образованием вторичных гидроксильных групп по реакции



которые раскрывают эпоксидное кольцо другой молекулы смолы. В результате протекания такого процесса формируются последовательные связи, а присутствие стирольного блока повышает степень линейной полимеризации эпоксидной смолы. Представленный выше механизм взаимодействия компонентов полимерного композиционного материала подтверждается результатами исследований, показанными на рис. 1. Полоса поглощения в области $(3415 \pm 2) \text{ см}^{-1}$ характерна для вторичных гидроксильных групп, образующихся в результате раскрытия эпоксидного цикла. В образце с содержанием ЭД-20 4 масс. % (кривая 2) повышенное присутствие гидроксильных групп

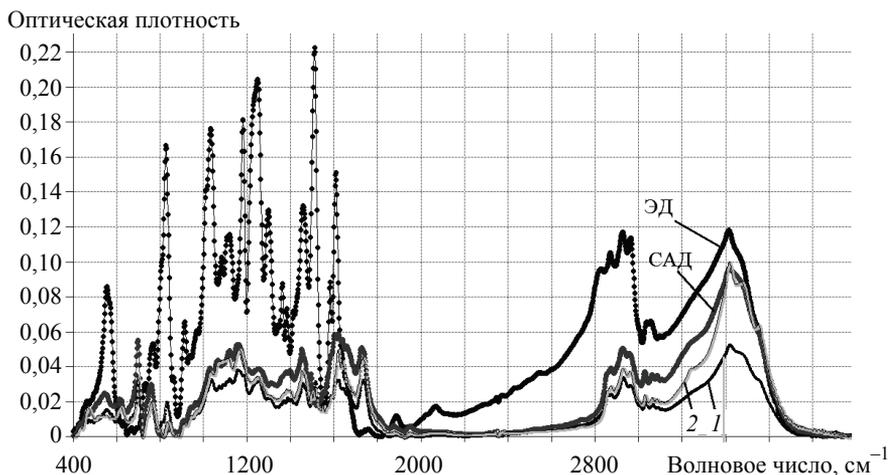


Рис. 1. ИК-спектры исследуемых материалов

связано с увеличением степени конверсии в результате реакции с компонентами стирол-акриловой дисперсии.

Степень поперечного сшивания, то есть группировку молекул в трехмерную структуру через реакционно-способные участки, оценим по деформационным (вещным) колебаниям связи N—H в аминогруппе C—NH₂. Такие колебания проявляются в виде полосы поглощения в диапазоне 700...900 см⁻¹. Согласно данным (см. рис. 1), смоле ЭД-20, отвержденной полиэтиленполиаминным отвердителем, и образцу (кривая 1) соответствует полоса поглощения 862 см⁻¹, а образцу (кривая 2) – 875 см⁻¹. В сравнении с эпоксидной смолой степень поперечного сшивания в образце с содержанием ЭД-20 15 масс. % уменьшилась в 8 раз, а образце (кривая 2) – в 30 раз. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что снижение концентрации ЭД-20 в композите приводит к пропорциональному снижению числа поперечных сшивков, что связано с образованием большего числа линейных связей.

Таким образом, добавка стирол-акриловой дисперсии в эпоксидную смолу повышает количество линейных связей, обеспечивающих пластичность полученного полимерного композиционного материала. Дополнительное взаимодействие эпоксидных групп с карбоксильными группами дисперсии приводит к образованию реакционно-способных гидроксильных групп, благодаря которым обеспечивается высокая адгезия композита к различного вида основаниям. Следует полагать, что полимерная матрица с увеличенным количеством функциональных гидроксильных групп будет изменять условия гидратации цементных минералов, обеспечивая химически прочную их фиксацию в составе полимер-минеральных композиционных материалов.

Список литературы

1. Структура и физико-механические свойства гибридных композиций на основе ненасыщенного полиэфирного олигомера и портландцемента / Д. А. Дрожжин [и др.] // Известия высш. учеб. заведений. Сер.: Химия и хим. технология. – 2007. – Т. 50, № 3. – С. 29 – 35.
2. Fahad, B. M. The Mechanical Properties of Polymer-Mortar Composites / B. M. Fahad, Kh. M. Eweed, Ya. M. Abdalateef // Journal of Engineering and Development. – 2015. – Vol. 19, No. 3. – P. 81 – 95.
3. Устинова, Т. П. Направленное регулирование структуры и свойств полимерматричных композиционных материалов / Т. П. Устинова, Ю. А. Кадыкова // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2015. – Т. 21, № 4. – С. 644 – 652. doi: 10.17277/vestnik.2015.04.pp.644-652
4. Добавки в бетон / В. С. Рамачандран [и др.]. – М. : Стройиздат. – 1988. – 575 с.
5. Мордасов, М. Д. Разработка многофункциональных полимер-минеральных материалов и покрытий [Электронный ресурс] / М. Д. Мордасов // Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития : сб. науч. ст. молодых ученых, аспирантов и студентов. – Тамбов, 2017. – Вып. IX. – С. 28 – 31. – Режим доступа : http://www.tstu.ru/book/elib/pdf/stmu/2017/ssmu_17.pdf (дата обращения: 17.12.2018).
6. Мордасов, М. Д. Исследование структуры полимерного композиционного материала / М. Д. Мордасов, Д. М. Мордасов // Сб. материалов 71-й Всерос. науч.-техн. конф. студ., магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с междунар. участием, 18 апреля, 2018 г., Ярославль. – Ярославль, 2018. – Ч. 2. – С. 464 – 466.
7. Мордасов, Д. М. Влияние истинной плотности частиц порошковых систем на их фрактальную размерность / М. Д. Мордасов, А. В. Фирсова, Д. М. Мордасов // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2017. – Т. 23, № 2. – С. 348 – 355. doi: 10.17277/vestnik.2017.02.pp.348-355

A Study of the Structure of the Polymer Composite Material Based on ED-20 Resin and Copolymer Nanodispersion of Styrene and Acrylic Acid

D. M. Mordasov¹, P. V. Makeev¹, D. L. Polushkin², M. D. Mordasov¹

*Department of Materials and Technology (1); Institute of Technology (2),
TSTU, Tambov, Russia; mit@mail.nnn.tstu.ru*

Keywords: IR-spectroscopy; composite material; nanodispersion; polymer; absorption spectrum; structure; characteristic frequencies.

Abstract: The IR-spectral analysis of polymer composites based on epoxy resin and nanoscale water dispersion of a copolymer of styrene and acrylic acid was carried out. A polyethylene polyamine composition was used as a hardener of epoxy resin. Based on the analysis of the absorption spectra of IR radiation, it was found that the interaction of epoxy resin with a hardener results in transverse intermolecular bonds, and in the presence of carboxyl groups of the styrene-acrylic copolymer, epoxy rings are opened to form secondary hydroxyl groups and a linear polymer structure is formed. Increasing the degree of linear polymerization of epoxy resin causes plasticity of the material, and the presence of reactive hydroxyl groups leads to high adhesion to various types of bases and the ability to form chemically strong bonds with mineral fillers when using a polymer composite as a matrix of polymer-mineral composite materials.

References

1. Drozhzhin D.A., Kandyrin L.B., Samatadze A.I., Kuleznev V.N., Ur'yev N.B. [Structure and physicomechanical properties of hybrid compositions based on unsaturated polyester oligomer and Portland cement], *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Proceedings of higher educational institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology], 2007, vol. 50, no. 3, pp. 29-35. (In Russ., abstract in Eng.)
2. Fahad B.M., Eweed Kh.M., Abdalateef Ya.M. The Mechanical Properties of Polymer-Mortar Composites, *Journal of Engineering and Development*, 2015, vol. 19, no. 3, pp. 81-95.
3. Ustinova T.P., Kadykova Yu.A. [Directional regulation of the structure and properties of polymeric composite materials], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2015, vol. 21, no. 4, pp. 644-652, doi: 10.17277/vestnik.2015.04.pp.644-652 (In Russ., abstract in Eng.)
4. Ramachandran V.S., Fel'dman R.F., Kollepardi M., Mal'khotra V.M., Dolch V.L., Mekhta P.K., Okhama I., Ratinov V.B., Rozenberg T.I., Meylvaganam N.P. *Dobavki v beton* [Concrete additives], Moscow: Stroyizdat, 1988, 575 p. (In Russ.)
5. http://www.tstu.ru/book/elib/pdf/stmu/2017/ssmu_17.pdf (accessed 17 December 2018).
6. Mordasov M.D., Mordasov D.M. *Sbornik materialov 71-y Vserossiyskoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii studentov, magistrantov i aspirantov vysshikh uchebnykh zavedeniy s mezhdunarodnym uchastiyem* [Collection of materials of the 71st All-Russian Scientific and Technical Conference of students, undergraduates and graduate students of higher educational institutions with international participation], 18 April, 2018, Yaroslavl', 2018, part. 2, pp. 464-466. (In Russ.)

7. Mordasov M.D., Firsova A.V., Mordasov D.M. [Influence of the true density of particles of powder systems on their fractal dimension], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2017, vol. 23, no. 2, pp. 348-355, doi: 10.17277/vestnik.2017.02.pp.348-355 (In Russ., abstract in Eng.)

8. Rudakov O.B., Khorokhordina Ye.A., Glazkov S.S., Khorokhordin A.M., Gubin A.S. [Monitoring the curing of epoxy resin on the content of free bis-phenol A by TLC], *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2017, vol. 21, no. 2, pp. 135-143, doi: 10.15826/analitika.2017.21.2.004 (In Russ., abstract in Eng.)

Die Untersuchung der Struktur des Polymerverbundwerkstoffs auf Basis von ED-20-Harz und Nanodispersion von Styrol-Acrylsäure-Copolymer

Zusammenfassung: Es ist die IR-Spektralanalyse von Polymerkompositen auf Basis von Epoxidharz und einer nanoskaligen Wasserdispersion des Styrol-Acrylsäure-Copolymers durchgeführt. Als Härter von Epoxidharz wurde die Polyäthylen-Polyamin-Zusammensetzung verwendet. Aufgrund der Analyse der Absorptionsspektren der IR-Strahlung wird gezeigt, dass durch die Wechselwirkung von Epoxidharz mit einem Härter quervernetzte intermolekulare Bindungen gebildet werden. In Gegenwart von Carboxylgruppen des Styrol-Acryl-Copolymers öffnen sich Epoxidringe, die sekundäre Hydroxylgruppen und eine lineare Polymerstruktur bilden. Die Erhöhung des linearen Polymerisationsgrades des Epoxidharzes bewirkt die Plastizität des Materials, und das Vorhandensein reaktiver Hydroxylgruppen führt zu einer hohen Haftung an verschiedenen Arten von Basen und der Fähigkeit, mit Mineralfüllstoffen chemisch starke Bindungen zu bilden, wenn ein Polymerverbundstoff als Matrix der Polymer-Mineral-Verbundwerkstoffmaterialien verwendet wird.

Étude de la structure du matériau composite polymère à la base de la résine ED-20 et de la nanodispersion du copolymère de styrène et du cis-lot acrylique

Résumé: Est effectuée une analyse spectrale infrarouge des matériaux composites polymères à la base d'époxy et de copolymère de styrène et d'acide acrylique nanométrique. La résine époxy a été utilisée comme agent du durcissement de la composition polyéthylène-polyamine. A la base de l'analyse des spectres d'absorption du rayonnement IR, est démontré qu'à l'issue de l'interaction de la résine époxy avec le durcisseur sont formées des liaisons intermoléculaires transversales, et en présence de groupes carboxyliques de copolymère styrène-acrylique, des anneaux époxy sont ouverts pour former des groupes hydroxyles secondaires ainsi qu'une structure polymère linéaire. L'augmentation du degré de polymérisation linéaire de l'époxy est due à la plasticité du matériau et à la présence des groupes hydroxylés réactionnels-une forte adhérence à différents types de bases et une certaine résistance à la formation de liaisons chimiquement solides avec des matières minérales lors de l'utilisation d'un composite polymère comme matrice de matériau composite polymère.

Авторы: *Мордасов Денис Михайлович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Материалы и технология»; *Макеев Павел Владимирович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Материалы и технология»; *Полушкин Дмитрий Леонидович* – кандидат технических наук, доцент, директор Технологического института; *Мордасов Михаил Денисович* – студент, ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

Рецензент: *Дмитриев Олег Сергеевич* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Физика», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.
