

Исследование возможности применения разбавителя Cardura E10P в эпоксидных композициях

Study of the possibility of using Cardura E10P thinner in epoxy compositions

*А.Н. БЛАЗНОВ, Н.В. БЫЧИН, Е.Г. САКОШЕВ,
З.Г. САКОШЕВ, Д.А. САВИН, П.А. МЕДВЕДЕВ, В.В. ФИРСОВ*
*A.N. BLAZNOV, N.V. BYCHIN, E.G. SAKOSHEV, Z.G. SAKOSHEV,
D.A. SAVIN, P.A. MEDVEDEV, V.V. FIRSOV*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского
отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН) Россия, г. Бийск, Алтайский край
Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk,
Russia
blaznov74@mail.ru

Исследованы реологические, физико-механические и термомеханические свойства связующих на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с аминным отвердителем Этал-45М с добавками глицидилового эфира Cardura E10P от 5 до 50 масс.ч. в качестве разбавителя. С повышением содержания Cardura E10P динамическая вязкость связующего значительно снижается, время желатинизации увеличивается. Прочность при растяжении отвержденных образцов снижается с 49 МПа до 12 МПа при увеличении содержания Cardura E10P от 5 до 30 масс.ч., деформативность увеличивается с 14 до 38%, температура стеклования снижается с 67°C до 49°C.

Ключевые слова: эпоксидное связующее, глицидиловый эфир Cardura E10P, реологические свойства, динамическая вязкость, прочность на растяжение, деформативность, температура стеклования

Rheological, physical-mechanical and thermomechanical properties of binders based on ED-20 epoxy resin with Ethal-45M amine hardener and additives of Cardura E10P glycidyl ether from 5 to 50 wt.% as a diluent have been studied. As the Cardura E10P content increases, the dynamic viscosity of the binder decreases significantly and the gel time increases. The tensile strength of cured samples decreases from 49 MPa to 12 MPa with an increase in the Cardura E10P content from 5 to 30 weight parts, the deformability increases from 14 to 38%, and the glass transition temperature decreases from 67°C to 49°C.

Keywords: epoxy binder, glycidyl ether Cardura E10P, rheological properties, dynamic viscosity, tensile strength, deformability, glass transition temperature

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-04-27-30

Введение

Продукт Cardura E10P (далее E10P) относится к классу моноэпоксидных соединений. Мономер E10P используется в качестве промежуточного соединения для производства смол и полимеров и для различных химических синтезов посредством реакции с его эпоксидной группой. Его уникальные характеристики реакции и свойства делают глицидиловый эфир Cardura E10P привлекательным для получения широкого спектра красок, особенно на основе сложных полиэфиров, акрилов и эпоксидных смол. E10P также используется в качестве активного разбавителя для эпоксидных смол на основе бисфенола А (ЭД-20), бисфенола F или их смесей. Типичные области применения разбавленных E10P смол представляют собой не содержащие растворителя отверждаемые при температуре окружающей среды покрытия и композиции для промышленного и гражданского строительства, включая полы и бетонные ремонтные смеси. Имеет лучшую химическую стойкость при растворении в смоле по сравнению со многими другими разбавителями и обладает хорошими смачивающими характеристиками.

В работе [1] было исследовано влияние моноэпоксидного разбавителя (п-трет-бутилфенолглицидилового эфира) на свойства смолы ЭД-20, отвержденной аминным отвердителем. Показано, что этот реагент влияет на процесс отверждения, вступает во взаимодействие с отвердителем, обрывая цепь в процессе полимеризации, снижает функциональность системы и плотность поперечных сшивок в сетчатом полимере. Авторы предлагают введение до 15% масс., что приводит к значительному снижению вяз-

кости системы, но при этом увеличивается время желатинизации, несколько снижается температура стеклования, водопоглощение остается практически неизменным, а твердость уменьшается не более чем на 6%.

В работе [2] исследовалось влияние модификаторов на свойства армированных пластиков. Авторы приводят результаты, полученные для эпоксисмоляного связующего, отвержденного ангидридом, где в качестве активных разбавителей в том числе применялся моноглицидиловый эфир. Известно, что моноэпоксидные соединения используются для улучшения смачивающей способности адгезивов и композиций при получении слоистых пластиков, но требуется подбирать их концентрацию. При содержании 5% масс. моноэпоксида было получено значительное увеличение прочности при изгибе, а далее с ростом его содержания происходит снижение прочности при изгибе.

Для снижения вязкости полимерных композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20 в работе [3] использовали алифатический разбавитель Этал-1 (аналог ДЭГ-1 и ТЭГ-1) в количестве от 5 до 50% от массы смоляной составляющей. В качестве отверждающей системы использовали отвердитель аминного типа Этал-45М. Выявлено, что применение Этал-45М позволяет увеличить жизнеспособность связующего в 3 раза по сравнению с традиционным отвердителем полиэтиленполиамином (ПЭПА) и позволяет дополнительно снизить условную вязкость полимерного связующего при обеспечении достаточно высоких физико-механических характеристик готовых композитов [3]. Экспериментальные исследования упруго-прочностных характеристик прово-

дили по ГОСТ 11262-80 (образец Тип 2). Исследовали не менее шести образцов. Определялись следующие характеристики: предел прочности, модуль упругости и относительное удлинение при растяжении. Реологические характеристики связующего определяли с использованием вискозиметра ВЗ-246 (ООО «Лабораторные Технологии», РФ) с диаметром отверстия сопла 4 мм. По результатам исследований установлено существенное снижение реологических параметров при введении в состав полимерного связующего активного разбавителя Этал-1 и использовании отвердителя Этал-45М. В зависимости от содержания Этал-1 (5–50% масс. от смоляной составляющей) достигнуто снижение условной вязкости составов, соответственно, в 1,3–7,8 раз [3].

Известно, что введение в состав связующего растворителей или разбавителей приводит к значительному снижению упруго-прочностных характеристик материала. Анализ кривых деформирования эпоксидных композитов при растяжении показал, что введение в состав до 50% масс. активного разбавителя Этал-1 приводит к снижению прочностных характеристик в 2,9 раза, модуля упругости – в 2,3 раза [3].

В своих работах [4–7] авторы предложили систему оценки технологических и эксплуатационных свойств связующих материалов на основе следующих характеристик: комплекс физико-химических свойств, реология, реокинетика, усадка при отверждении и остаточные напряжения.

Экспериментальная часть

В настоящей работе исследовали четыре состава эпоксидных связующих с различным содержанием пластификатора (разбавителя) Cardura E10P (производство США).

В таблице 1 представлены составы и соотношения компонентов в исследуемых эпоксидных связующих.

Таблица 1. Составы эпоксидных связующих.

№ состава связующего	Смоляная часть		Отвердитель	Соотношение смола/разбавитель/отвердитель масс. ч.
	Смола	Разбавитель		
1	ЭД-20	E10P	Этал-45М	95/5/50
2	ЭД-20	E10P	Этал-45М	90/10/50
3	ЭД-20	E10P	Этал-45М	80/20/48
4	ЭД-20	E10P	Этал-45М	70/30/47,3

С целью исследования технологических свойств рассматриваемых связующих определяли исходную динамическую вязкость и её изменение во времени на цифровом ротационном вискозиметре РВЦ-90РИ (Россия) с диаметром вращающегося цилиндра 29,5 мм, высотой цилиндра 20 мм, диаметром ячейки 34 мм, глубиной барабана 68 мм для каждого состава из табл. 1. На рисунке 1 представлены результаты измерений динамической вязкости связующих при температуре 25°C и скорости вращения шпинделя 1,0 об/мин, полученные по результатам трех параллельных замеров. Разница в результатах составила 2%.

Жизнеспособность связующего определяется временем от начала смешения компонентов до потери связующим своих технологических свойств – в нашем случае это способность качественно пропитывать волокнистые наполнители. Для пропитки армирующих ровингов и наполнителей при изготовлении намоточных поли-

мерных композитов динамическая вязкость связующего не должна превышать 20 Па·с. Поэтому в данной работе под жизнеспособностью будем понимать время от начала смешения компонентов до достижения вязкости 20 Па·с, выше которой невозможна качественная пропитка волокон.

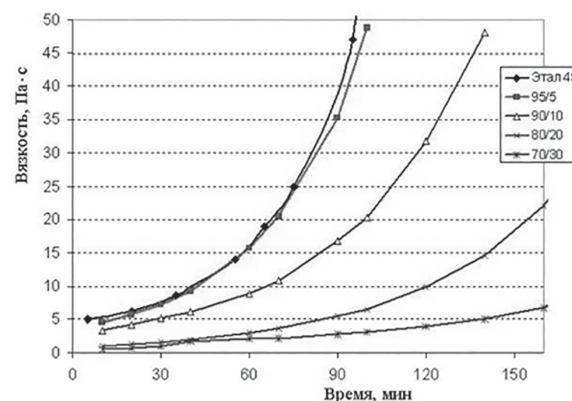


Рис. 1. Изменение динамической вязкости образцов связующих во времени при температуре 25°C при различных соотношениях смола/разбавитель по табл. 1.

Как следует из приведенных на рис. 1 данных, при содержании в рецептуре 5 масс.% разбавителя E10P реологические характеристики соответствуют «классическому» составу связующего с отвердителем Этал-45М (ТУ 2257-045-18826195-01, производство АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ»; смоляная часть (ЭД-20 / Этал-1 производства АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ», Россия) – 95/5, а также связующее с отвердителем Этал-45М – 50 м.ч. на 100 м.ч. смолы) [8] для сравнения с данными, приведенными на рис. 1. С увеличением содержания в смеси E10P исходная вязкость значительно снижается, но при этом замедляется процесс отверждения с 60 до 150–200 минут, т.е. увеличивается жизнеспособность связующего.

Для определения механических свойств отвержденных связующих с Cardura E10P были изготовлены образцы – лопатки типа 2 в соответствии с ГОСТ 11262-2017 [9], отвержденные по режиму, принятому ранее [8] (как для состава с Этал-45М), т.е. 2 ч при температуре 23°C + 4 ч при 60°C в открытых формах при атмосферном давлении. Для состава с содержанием E10P 50 масс.ч. время отверждения при 60°C было увеличено до 10 ч. Образцы испытывали на растяжение при комнатных условиях на разрывной машине Р-05 (ООО НПК ТехМаш, Россия) при скорости перемещения активного захвата 5 мм/мин, определяя значение максимальной растягивающей нагрузки. Количество параллельных испытаний – 5, среднее относительное отклонение результатов испытаний до 5%. Прочностные характеристики отвержденных образцов представлены в таблице 2.

Как следует из приведенных данных, первые два состава, содержащие 5 и 10 масс.ч. Cardura E10P, имеют прочность при растяжении и относительное удлинение, сопоставимые с образцами связующего на отвердителе Этал-45М с разбавителем Этал-1 [10]. С увеличением количества разбавителя до 20 масс.ч. прочность начинает снижаться, а относительное удлинение растет. Эта тенденция более выражена при содержании разбавителя 30 масс.ч. Образцы с 50 масс.ч. Cardura E10P имеют наиболее высокое относительное удлинение и низкую прочность. К тому

Таблица 2. Прочность при растяжении отвержденных образцов связующего ЭД-20 / Cardura E10P.

№ состава связующего	Соотношение ЭД-20 / E10P масс. ч.	Площадь сечения образца, мм ²	Максимальная растягивающая нагрузка, кН	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при максимальном напряжении (нагрузке)*, %
Отверждение 2 ч, 23°C + 4 ч, 60°C					
1	95/5	41,70	2,04	48,9	14,1
2	90/10	37,69	1,87	49,5	14,3
3	80/20	38,90	1,27	32,7	17,7
4	70/30	43,72	0,52	11,9	37,8
5	50/50	43,01	0,068	1,57	87
Отверждение 2 ч, 23°C + 10 ч, 60°C					
5	50/50	40,75	0,12	2,94	58

* Примечание – относительное удлинение в процентах (%) определяли как отношение перемещения захватов разрывной машины к длине рабочей части образца.

же из-за низкой скорости отверждения, вероятно, процесс полимеризации связующего за 4 ч не был завершен, поскольку после дополнительного термостатирования в течение 6 ч прочность несколько выросла, а относительное удлинение уменьшилось.

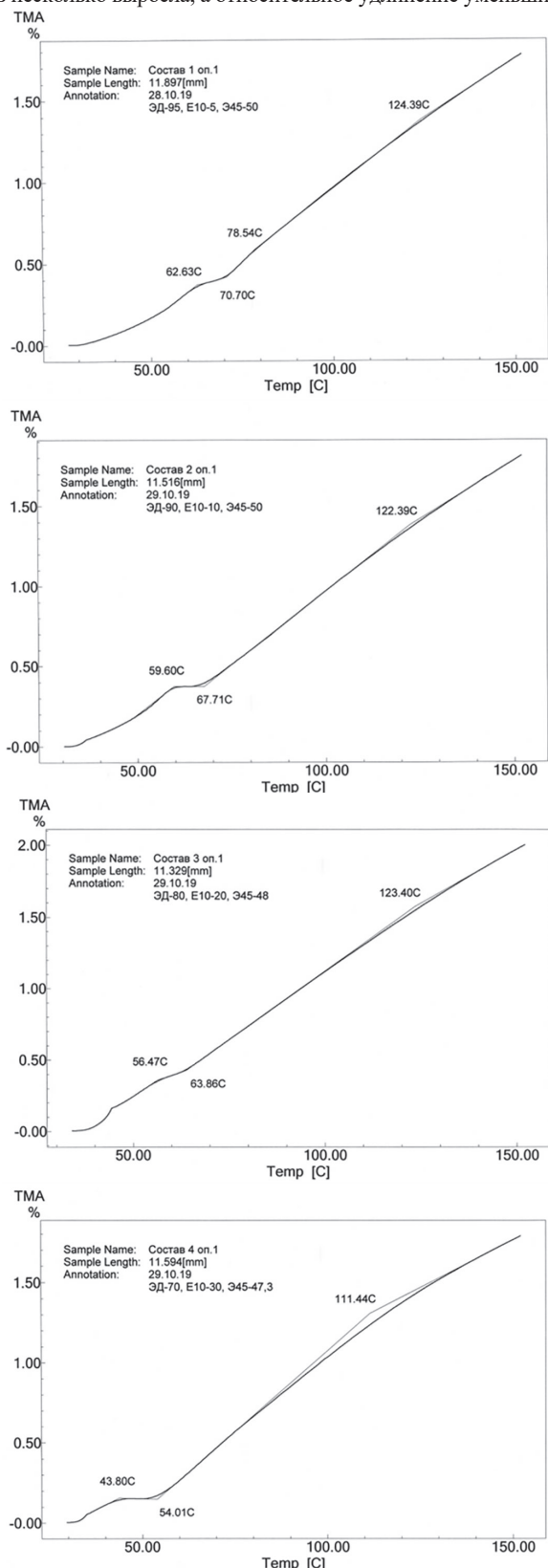


Рис. 2. ТМА-кривые образцов отвержденного связующего с различным содержанием Cardura E10P: а – ЭД-20 / Е10P – 95/5, отвердитель Этал-45М – 50 м.ч. на 100 м.ч. смолы (а), б – ЭД-20 / Е10P – 90/10, отвердитель Этал-45М – 50 м.ч. на 100 м.ч. смолы (б), в – ЭД-20 / Е10P – 80/20, отвердитель Этал-45М – 48 м.ч. на 100 м.ч. смолы (в), г – ЭД-20 / Е10P – 70/30, отвердитель Этал-45М – 47,3 м.ч. на 100 м.ч. смолы (г).

Отвержденное связующее с 50 масс.ч. разбавителя обладало интересными, необычными для эпоксидных составов физико-механическими свойствами: оно было упруго-эластичное, т.е. под воздействием небольшой нагрузки довольно заметно изгибалось, а после снятия нагрузки – возвращалось в исходное состояние.

Для оценки завершенности процесса отверждения и химической стойкости отвержденный образец состава ЭД-20 / Е10P (50/50) был помещен в растворитель (ацетон) на 10 суток. После воздействия растворителя образец стал хрупким и увеличил свою массу на ~ 10%, а после сушки потерял порядка 10% относительно исходной массы, т.е. растворитель экстрагировал из образца низкомолекулярные компоненты, которые не встроились в полимерную структуру.

Температуру стеклования отвержденных образцов связующего с Е10P определяли методом термомеханического анализа (ТМА) на приборе ТМА-60 (Shimadzu, Япония). Образцы имели форму кубиков со стороной 10 мм. Условия проведения экспериментов: диаметр индентора 3 мм, площадь индентора 7,065 мм², скорость нагрева образца 2°С/мин, максимальная температура нагрева 150°С, среда – воздух, скорость потока газа 40 мл/мин. На рисунке 2 приведены некоторые ТМА-кривые, полученные для образцов связующего с различным содержанием Е10P, отвержденных согласно режиму, указанному в таблице 2.

Как следует из приведенных на рис. 2 данных, с ростом содержания разбавителя температура стеклования отвержденного связующего снижается.

В таблице 3 представлены данные по влиянию содержания Cardura E10P в составе связующего на характеристики материала.

Таблица 3. Характеристики связующих с Cardura E10P.

№ состава связующего	Соотношение ЭД-20/Е10P	Температура стеклования $T_{ст}$, °С	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при максимальном напряжении (нагрузке), %
1	95 / 5	67	49,0	14,1
2	90 / 10	64	49,5	14,3
3	80 / 20	60	32,0	18,0
4	70 / 30	49	12,0	37,8
5	50 / 50	менее 20	3,0	58,0

Таким образом, моноглицидиловый эфир Cardura E10P является эффективным разбавителем и модификатором эпоксидных смол, значительно понижая вязкость системы, но при этом увеличивает жизнеспособность. До содержания 10 масс. ч. он мало влияет на физико-механические свойства отвержденной композиции, а с увеличением количества разбавителя прочность снижается, а относительное удлинение растет. Температура стеклования постепенно снижается, химическая стойкость уменьшается. В целом влияние активного разбавителя Cardura E10P аналогично влиянию Этал-1, исследованному в работе [3].

Исследование выполнено при поддержке проекта государственного задания Минобрнауки (№ госрегистрации 124021200031-4), при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Литература

1. Makhin M.N., Terekhov A.V., Dmitriev G.S., Makhina D.N., Zhanaveskin L.N., Khadzhiev S.N. Composite Materials: Properties of Polymeric Matrix Based on Epoxy Resin and Monoepoxide Diluent, p-tert-Butylphenol Glycidyl Ether // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. V. 91. P. 866–871. DOI.org/10.1134/S1070427218050178.
2. Савельев Д.Н., Томильчик А.Я., Смотрова С.А., Осипчик В.С. Влияние модификаторов на свойства армированных пластиков // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. Т. XXV, №3 (119). С. 80–83.
3. Селяев В.П., Низина Т.А., Низин Д.Р., Фомин Н.Е., Юдин В.А. Влияние алифатического разбавителя Этал-1 на упруго-прочностные характеристики и щелочестойкость эпоксидных композитов // Известия вузов. Строительство. 2014. №8. С. 14–19.
4. Бресская А.Д., Трофимов Д.А., Симонов-Емельянов И.Д., Шалгунов С.И., Соколов В.И. Исследование поверхностного натяжения и углов смачивания для создания эффективных полимерных связующих на основе эпоксидных олигомеров с активными разбавителями // Тонкие химические технологии. 2020. Т. 15, №3. С. 47–57. DOI.org/10.32362/2410-6593-2020-15-3-47-57.

5. Nagornaya Y.A., Trofimov D.A., Shalgunov S.I., Simonov-Emel'yanov I.D., Sokolov V.I. / Rheological Characteristics of Epoxy Oligomers with Laproxide and Laprolate Reactive Diluents // *Polymer Science, Series D*. 2021. Vol.14, N. 1. P. 21–28. DOI.org/10.1134/S1995421221010196.
 6. Бресская А.Д., Трофимов Д.А., Шалгунов С.И., Симонов-Емельянов И.Д. / Кинетика усадки при отверждении и оптимизация составов эпоксидных олигомеров с активными разбавителями // *Пластические массы*. 2022. №1–2. С. 16–19. DOI.org/10.35164/0554-2901-2022-1-2-16-19
 7. Трофимов Д.А., Бресская А.Д., Шалгунов С.И., Симонов-Емельянов И.Д. / Кинетика нарастания и уровень остаточных напряжений при отверждении эпоксидных олигомеров с активными разбавителями // *Пластические массы*. 2022. №3–4. С. 34–37. DOI.org/10.35164/0554-2901-2022-3-4-34-37.
 8. Атясова Е.В., Блазнов А.Н., Самойленко В.В., Бычин Н.В., Фирсов В.В., Журковский М.Е., Сакошев З.Г. Исследование реологических и физико-механических свойств связующих с отвердителями Этал // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2020. №10. С. 11–16. DOI.org/10.31044/1813-7008-2020-0-10-11-16.
 9. ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) Пластмассы. Метод испытания на растяжение. М.: Стандартиформ, 2018. 20 с.
 10. Блазнов А.Н., Журковский М.Е., Фирсов В.В., Самойленко В.В., Бычин Н.В., Атясова Е.В. Исследование физико-механических свойств связующего на основе отвердителя Этал-45М // *Южно-Сибирский научный вестник*. 2019. №3(27). С. 100–107. DOI.org/10.25699/SSSB.2019.27.37228.
-