

Исследование жидких эпоксидных олигомеров и их отвердителей методом релаксационной спектроскопии

Investigation of liquid epoxy oligomers and their hardeners by relaxation spectrometry

Д.А. ТРОФИМОВ³, В.А. ЛОМОВСКОЙ¹, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ²,
С.А. ШАТОХИНА¹, П.В. СУРИКОВ²

D.A. TROFIMOV², V.A. LOMOVSKOY¹, I.D. SIMONOV-EMELIANOV²,
S.A. SHATOKHINA¹, P.V. SURIKOV²

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, Москва, Россия

² МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва,
Россия

³ АО «НПО Стеклопластик им. Н.Н. Трофимова», п. Андреевка, Солнечногорский район, Московская обл., Россия

¹ Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

² MIREA – Russian Technological University (Institute of fine chemical technologies named after M.V. Lomonosov), Moscow, Russia

³ NPO Stekloplastik named after N.N. Trofimov, Andreyevka settlement, Solnechnogorsk, Moscow Region, Russia
svetlanka.mazurina@mail.ru

Рассмотрены особенности проведения исследования жидких полимерных систем на примере эпоксидных олигомеров и их отвердителей методом релаксационной спектроскопии. Определены критерии выбора несущей подсистемы (подложки) для композитной системы «подложка – жидкая полимерная система». Представлены экспериментальные и расчетные данные для эпоксидного олигомера ЭД-20, отвердителя ТЭТА и отвержденной системы (ЭД-20 + ТЭТА), в качестве подложки взята целлюлоза.

Ключевые слова: спектр внутреннего трения, диссипативный процесс, ТЭТА, целлюлозная подложка

The features of the study of liquid polymer systems using the example of epoxy oligomers and their hardeners by relaxation spectrometry are considered. The criteria for selecting a carrier subsystem (substrate) for the composite system “substrate – liquid polymer system” are defined. Experimental and calculated data are presented for the epoxy polymer ED-20, the hardener TETA, and the cured system (ED-20 + TETA), with cellulose as the substrate.

Keywords: spectrum of internal friction, dissipative process, TETA, cellulose substrate

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-04-40-43

Введение

Помимо основной учебной деятельности кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов (ХТПП и ПК) Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова МИРЭА – Российский технологический университет, значительное внимание уделяется научным исследованиям в рамках основной задачи физико-химической механики при решении вопросов химии и технологии переработки полимеров и полимерных композиционных материалов. Данная задача сформулирована академиком П.А. Ребиндером в виде: «Химическая природа, строение, структура – физико-механические и физико-химические характеристики – синтез материалов с заданными свойствами» [1]. Решение этой задачи осуществляется в рамках выполнения совместных научных исследований кафедры ХТПП и ПК Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (РТУ МИРЭА) и Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН при написании бакалаврских, магистерских работ студентами и диссертаций аспирантами кафедры.

В данной статье представлено одно из совместных научных исследований, касающееся физико-механических характеристик отвержденных эпоксидных систем и их исходных компонентов. Исследование различных свойств композиций «эпоксидный олигомер – отвердитель» показало, что характеристики получаемых систем непосредственно связаны с физико-механическими и физико-химическими характеристиками как эпоксидного олигомера,

так и отвердителя в отдельности [2–6]. При этом систематических исследований характеристик отдельных компонентов этих композиций в широких температурных интервалах (от минус 150°C до плюс 150°C) и динамических механических внешних воздействиях практически нет.

Обобщенные отрывочные данные о свойствах и реакционной способности таких отвердителей и некоторых показателях полимеров на их основе неоднократно публиковались в справочной монографической литературе [7–12]. В данной работе впервые представлены экспериментальные спектры внутреннего трения $\lambda = f(T)$ и температурные зависимости частоты $\nu = f(T)$, полученные в режиме свободных затухающих крутильных колебаний, возбуждаемых в исследуемых образцах эпоксидных олигомеров (на примере смолы ЭД-20) и отвердителей эпоксидных олигомеров (на примере триэтилентетрамина – ТЭТА) в температурном интервале (от минус 150°C до плюс 150°C).

Экспериментальная часть и анализ результатов

В представленной работе рассматриваются возможные направления теоретического исследования физико-механических (температурная зависимость модуля сдвига, дефект модуля сдвига для каждого локального диссипативного процесса, температурные области проявления локальной неупругости, механизм внутреннего трения) и физико-химических характеристик (энергия активации, время релаксации каждого локального диссипативного процесса) и их изменений в интервалах температур, охватывающих твердое в жидкое агрегатное состояние этих систем.

Теоретический анализ полученных экспериментальных результатов проводится на феноменологических модельных представлениях стандартного линейного тела и обобщенной модели Максвелла [13] без рассмотрения взаимосвязи конкретной химической природы, строения и структуры элементов исследуемых оксидных олигомеров и их отвердителей на основе модельных представлений об атомно-молекулярном строении исследуемых систем, что представляет собой отдельную фундаментальную работу. Вследствие этого, каждый локальный по температуре диссипативный процесс будет обозначен в общем цифровом варианте без привязки к конкретному структурному элементу.

Следует отметить весьма важный методический факт этих работ, заключающийся в том, что ранние исследования спектров внутреннего трения проводили для кристаллических и аморфных систем, находящихся в твердом агрегатном состоянии при начальных температурах проведения эксперимента, что позволяло закреплять исследуемые образцы материалов в колебательную систему устройства [14–25]. Однако исходные компоненты для получения отвержденных оксидных материалов находятся при нормальных условиях в жидком агрегатном состоянии, что не позволяет провести их крепление в колебательной системе устройства.

Таким образом, исследований спектров внутреннего трения и температурных зависимостей частоты колебаний возбуждаемых в образцах материалов исследуемых систем в режиме свободно затухающего колебательного процесса в широком температурном интервале (от минус 150°C до плюс 150°C), охватывающем твердое и жидкое агрегатное состояние этих систем, которые находились при начальных температурах проведения эксперимента в жидком агрегатном состоянии, по данным литературных источников, на сегодня нет.

При этом следует отметить, что оксидные олигомеры и отвердители оксидных олигомеров представляют собой жидкие системы, вследствие чего они не могут быть непосредственно включены в колебательную систему устройства для исследования локальных диссипативных процессов по спектрам внутреннего трения [26]. Вследствие этого необходимо использовать твердую подложку, на которую будет наноситься исследуемый жидкий отвердитель. В этом случае исследуемый образец будет представлять собой композит: подложка–отвердитель. Подложка выполняет роль упругой компоненты композита во всем температурном интервале исследований, а отвердитель будет проявлять упругую реакцию на внешнее деформирующее воздействие при температурах твердого агрегатного ($T < T_{пл}$) состояния и неупругую реакцию при температурах жидкого агрегатного состояния ($T > T_{пл}$).

Таким образом, в температурном интервале от минус 150°C до температуры размягчения (стеклования) и олигомер, и его отвердитель находятся в твердом агрегатном состоянии, поэтому исследуемый образец будет представлять собой композитную твердую систему, состоящую из двух подсистем: упругой несущей матрицы-подложки и упругой подсистемы (твердой) олигомера или отвердителя. В температурном интервале от T_g до плюс 110°C эти исходные компоненты находятся в жидком агрегатном состоянии, поэтому исследуемый образец будет представлять собой композитную твердую систему, состоящую из двух подсистем: упругой несущей матрицы-подложки и вязкоупругой жидкой подсистемы олигомера или отвердителя. И в том, и в другом случае исследуемые образцы могут быть непосредственно включены в колебательную систему устройства [26]. При этом особое внимание необходимо уделить выбору материала и геометрических

размеров подложки (толщины h и ширины b), с учетом того, что длина образца $l = \text{const}$ зависит от требований к длине исследуемых образцов в колебательной системе установки.

Вследствие того, что основной интерес вызывают локальные диссипативные явления не в самой комбинированной композитной системе образца, а только в его подсистеме – олигомере или его отвердителе, материал подложки должен быть химически инертным к этим системам в интервале температур от минус 150°C до плюс 110°C. Это требует получения экспериментальных спектров внутреннего трения отдельно для подложки, что позволит отделить от спектра внутреннего трения полученного комбинированного образца спектр внутреннего трения чистой подложки и получить спектр только исходного оксидного олигомера или его отвердителя.

Таким образом, к материалу подложки предъявляются следующие требования:

- 1 – на спектре $\lambda = f(T)$ подложки в интервале температур от минус 150°C до плюс 150°C не должно быть интенсивных диссипативных потерь, заглушающих потери в подсистеме отвердителя;
- 2 – геометрические размеры, а, следовательно, и момент инерции подложки ($I_{подл}$) должны быть минимальными, чтобы оказывать минимально возможное воздействие на колебательный процесс, возбуждаемый в исследуемой комбинированной композитной системе;
- 3 – между материалом подложки и нанесенной на подложку подсистемой отвердителя не должно возникать химического взаимодействия;
- 4 – необходим учет адгезионных контактных взаимодействий между поверхностью подложки (матрицы) и отвердителем композита.

Именно по этим критериям были отобраны три вида несущих подсистем (подложек) для композитной системы: «подложка–отвердитель»: медь, целлюлоза и сетка из нержавеющей стали [27, 28]. Из всех видов подложек в данном исследовании используется целлюлозная подложка. Этот выбор объясняется следующими причинами. Целлюлоза – это линейный гомополисахарид, представляющий собой не имеющие разветвлений длинные цепи. Макромолекулы целлюлозы состоят из мономерных звеньев ангидро- β -D-глюкопиранозы (остатков β -D-глюкозы), соединенных гликозидными связями 1–4 (брутто формула целлюлозы имеет вид: $(C_6H_{10}O_5)_n$ или $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$, рис. 2) [29].

Особенности надмолекулярной структуры целлюлозы, а именно – кристаллическое строение, сильное межмолекулярное взаимодействие, а также отношение органических кислот к слабым кислотам, определяют невозможность получения сложных эфиров при участии органических кислот. Сложные эфиры образуются при действии ангидридов соответствующих кислот на целлюлозу в присутствии кислотных катализаторов. Таким образом, в принципе, целлюлоза способна прореагировать с ангидридным отвердителем, который исследуется, однако, вследствие того, что в данных исследованиях не используются вещества, которые могли бы быть катализатором, эта реакция невозможна.

Аминные отвердители являются гигроскопичными, и в них может присутствовать некоторое количество молекул воды, которая, в свою очередь, может служить активатором поверхности целлюлозы. Можно предположить, что за счет этого низковязкие отвердители способны пропитать целлюлозу без химического взаимодействия.

В отличие от целлюлозных подложек, подложки из меди реагируют с ТЭТА в стехиометрическом соотношении (1:1) с образованием стабильных комплексов с азотом, в которых ТЭТА является высокоселективным хелатором двухвалентной меди [6, 30].

Таблица 1. Физико-механические характеристики исследуемых материалов, рассчитанные по спектрам внутреннего трения $\lambda = f(T)$ и температурной зависимости частоты $\nu = f(T)$.

Система	№ пика	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$	$\lambda_{\max}$		$\nu_{\max}, \text{Гц}$	$U_a, \text{кДж/моль}$	$\tau_{i \max}, \text{с}$	ΔG
			с подл.	без подл.				
ЭД-20	I	-10,17	0,46	0,397	1,94	51	0,082	0,36
ТЭТА	I	-52,623	0,76	0,706	4,17	42	0,038	0,94
	II	25,298	0,39	0,315	2,389	58	0,067	0,86
ЭД-20 + ТЭТА	I	-14,724	0,169	0,103	2,04	50	0,078	0,36
	II	78,835	0,093	0,028	1,75	69	0,091	-0,22

Именно по этой причине медные подложки в данном исследовании не использовались. Подложки из нержавеющей стали не использовались из-за наличия на их экспериментальных спектрах внутреннего трения дополнительных локальных диссипативных процессов значительной интенсивности, что приводит к существенным сложностям при обработке конечных результатов получения спектров отвердителей.

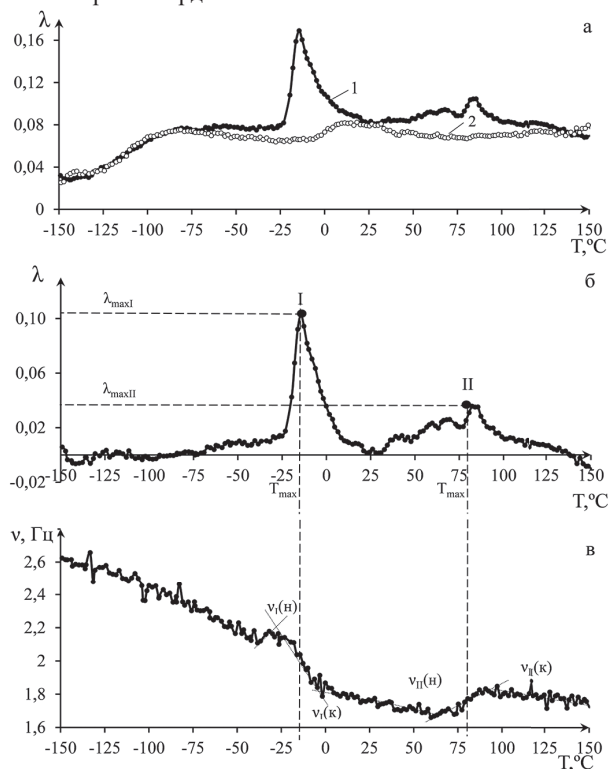


Рис. 1. Спектр внутреннего трения композитной системы: а – «ЭД-20 – целлюлоза» (кривая 1) и целлюлозной подложки (кривая 2); б – спектр $\lambda = f(T)$ этой же композитной системы «ЭД-20 – целлюлоза» без диссипативных потерь, вносимых целлюлозной подложкой; в – температурная зависимость частоты $\nu = f(T)$ свободного затухающего колебательного процесса, возбужденного в композитной системе «ЭД-20 – целлюлоза».

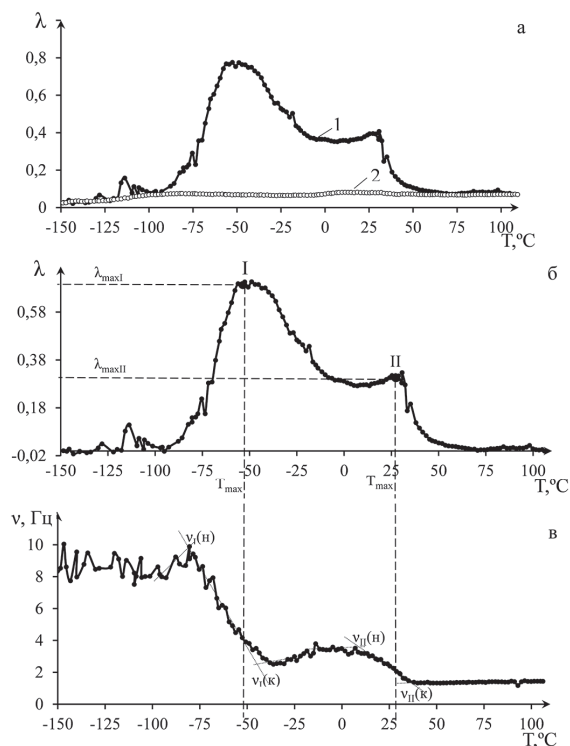


Рис. 2. Спектр внутреннего трения композитной системы а – «ТЭТА – целлюлоза» (кривая 1) и целлюлозной подложки (кривая 2); б – спектр $\lambda = f(T)$ этой же композитной системы «ТЭТА – целлюлоза» без диссипативных потерь, вносимых целлюлозной подложкой; в – температурная зависимость частоты $\nu = f(T)$ в композитной системе «ТЭТА – целлюлоза».

Кроме того, выбор целлюлозной подложки обусловлен тем, что жесткость её при равенстве моментов инерции всех металлических подложек минимальна, что существенно повышает точность расчета модулей сдвига жидких эпоксидных олигомеров и их отвердителей, как компонентов композитной системы.

Как было отмечено выше, для получения спектров внутреннего трения $\lambda = f(T)$ и температурной зависимости частоты $\nu = f(T)$ колебательного процесса, возбужденного в исследуемых системах в широком температурно-частотном интервале, использовался метод свободных затухающих крутильных колебаний, подробно описанный в работах [31, 32].

На рис. 1–3 представлены полученные спектры внутреннего трения $\lambda = f(T)$ и температурной зависимости частоты $\nu = f(T)$ для эпоксидного олигомера ЭД-20, отвердителя ТЭТА и отвержденной системы (ЭД-20+ТЭТА).

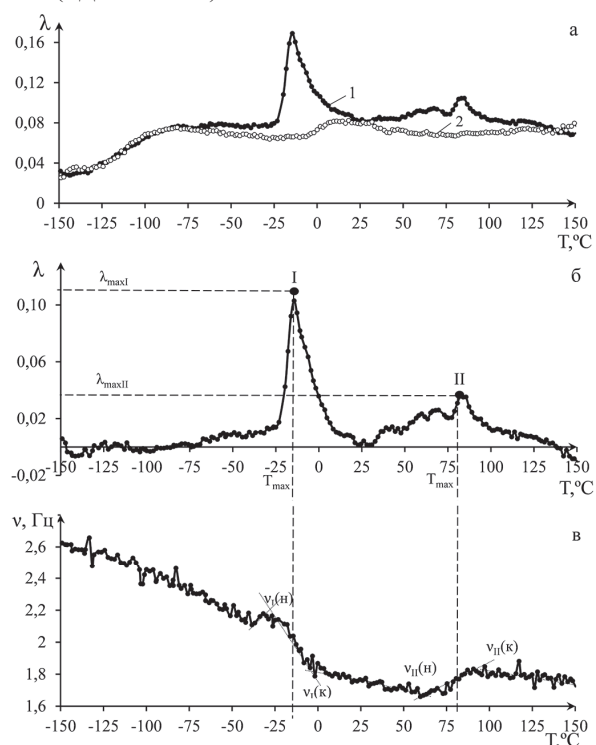


Рис. 3. Спектр внутреннего трения композитной системы: а – «ЭД-20 + ТЭТА–целлюлоза» (кривая 1) и целлюлозной подложки (кривая 2); б – спектр $\lambda = f(T)$ этой же композитной системы «ЭД-20 + ТЭТА – целлюлоза» без диссипативных потерь, вносимых целлюлозной подложкой; в – температурная зависимость частоты $\nu = f(T)$ в композитной системе «ЭД-20+ТЭТА–целлюлоза».

Экспериментальные спектры внутреннего трения $\lambda = f(T)$ и температурные зависимости частоты $\nu = f(T)$ получены в режиме свободных затухающих крутильных колебаний, возбуждаемых в исследуемых образцах отвердителей эпоксидных олигомеров. Каждый из пиков образуется в результате структурной подвижности определенных элементов той или иной (в зависимости от температуры) структурно-кинетической подсистемы. Вся исследуемая система представляет собой совокупность структурно-кинетических подсистем, квазинезависимо реагирующих на одновременно приложенное внешнее воздействие. Каждый пик потерь на спектре внутреннего трения будет характеризоваться не только тем, что его появление обусловлено подвижностью тех или иных структурных элементов, но и тем, что каждый пик, отражая локальный диссипативный процесс, будет характеризоваться своим переходным процессом, а следовательно, и своей функцией, описывающей этот переходный процесс, и феноменологической моделью со своими характеристиками [13].

Экспериментальные результаты и расчетные данные представлены в табл. 1. Методика расчета достаточно подробно изложена в работе [26].

Заключение

Впервые получены результаты по молекулярной подвижности эпоксидных олигомеров и аминных отвердителей в твердом и жидком состоянии в области температур от минус 150°C до плюс

150°C методом релаксационной спектроскопии, что позволяет с новых позиций изучать процессы полимеризации в эпоксидных системах.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избранные труды. М.: Наука. 1979. 384 с.
2. Иржак В.И. Эпоксидные полимеры и нанокомпозиты. Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН. 2021. 319 с. ISBN 978-5-91845-079-6.
3. Dwyer D B., Isbill S., Brubaker Z.E., Keum J.K., Bras W., Niedzie-la J.L. Thermally induced structural transitions in epoxy thermoset polymer networks and their spectroscopic responses // ACS Applied Polymer Materials. 2023. V. 5, N8. P. 5961–5971. <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c00637>.
4. Lv G.X., Shen C.T., Shan N., Jensen E., Li X., Evans C.M., Cahill D.G. Odd-even effect on the thermal conductivity of liquid crystalline epoxy resins // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2022. V. 119, N46. P. e2211151119. <https://doi.org/10.1073/pnas.2211151119>.
5. Lv G.X., Jensen E., Shen C.T., Yang K.X., Evans C.M., Cahill D.G. Effect of amine hardener molecular structure on the thermal conductivity of epoxy resins // ACS Applied Polymer Materials. 2021. V. 3. P. 259–267. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c01074>.
6. Morgan R.J., Oneal J.E. Effect of epoxy monomer crystallization and cure conditions on physical structure, fracture topography, and mechanical response of polyamide-cured Bisphenol-A-Diglycidyl ether epoxies // Journal of Macromolecular Science. Part B: Phys. 1978. V. 15. P. 139–169. <https://doi.org/10.1080/00222347808212250>.
7. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд. 1995. 370 с.
8. Ли Г., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. /пер. с. англ. под ред. Александра Н.В. М.: Энергия. 1973. 415 с.
9. Чернин И.З., Смахов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия. 1982. 232 с.
10. Катаев В.М., Попов В.А., Сажин Б.И. Справочник по пластическим массам: в 2-х т. М.: Химия. 1975. Т. 2. С. 568.
11. Lidaoik M. Epoxydove Priskioice. Praha (Czecho-Slovakia): SNTL. 1983.
12. Brojer Z., Hertz Z., Penczek P. Ziwoce Epoksydowe. Warszawa (Polska): Wyd-wa nauk-techn. 1981. 510 с.
13. Ломовской В.А. Проблемы структурообразования в дисперсных системах // Научное издание «Современные проблемы физической химии. М.: Изд. Дом «Граница». 2005. С. 193–209. ISBN 5-94691-139-2.
14. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия. 1969. 330 с.
15. Криштал М.А., Головин С.А. Внутреннее трение и структура металлов. М.: Металлургия. 1976. 376 с.
16. Мешков С.И. Вязкоупругие свойства металлов. М.: Металлургия. 1974. 192 с.
17. Внутреннее трение в металлах и сплавах. Сб. научных трудов ИМЕТ АН СССР. М.: Наука. 1970. 208 с.
18. Внутреннее трение в металлах, полупроводниках, диэлектриках и ферромагнетиках. Сб. научных трудов АН СССР. М.: Наука. 1978. 240 с.
19. Гриднев С.А. Механизмы внутреннего трения в сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках, диссертация доктора физико-математических наук: 01.04.07 – физика конденсированного состояния. Воронеж, 1983. 362 с.
20. Механизмы релаксационных явлений в твердых телах. Сб. научных трудов АН СССР. Каунас: КПИ. 1974. 364 с.
21. Бартев Г.М., Бартев А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия. 1992. 384 с. ISBN 5-7245-0371-9.
22. Шутин Ю.Ф. Физикохимия полимеров. Воронеж: Воронежская областная типография. 2012. 838 с. ISBN 978-5-4420-0044-3.
23. Пановко Я.Г. Внутреннее трение при колебаниях упругих систем. М.: Физматгиз. 1960. 194 с.
24. Гранато А, Люкке К. Дислокационная теория поглощения // Ультразвуковые методы исследования дислокаций. М.: Изд-во ИЛ. 1963. С. 27–57.
25. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. В 4-х томах. М.: Наука. Л.: Наука. Ленингр. отделение, 1980. 462 с.
26. Lomovskoy V.A., Shatokhina S.A., Simonov-Emelyanov I.D. Phenomenological description of the «structure-property» relation for epoxy oligomer hardeners on the basis of internal friction spectra. // Colloid Journal 2024. V. 86, N3. P. 418–430. <https://doi.org/10.31857/S0023291224030063>.
27. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. Диссипативные процессы в акриловом полимере, локализованном на металлических подложках. Журнал физической химии. 2022. Т. 96, №5. С. 707–715. <https://doi.org/10.1134/S0036024422050028>.
28. Терентьева Э.П., Удовенко Н.К., Павлова Е.А. Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров: учебное пособие. Ч. 1. СПб: СПбГУРП, 2014. 53 с.
29. Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Шоршина А.С., Золотаревский В.И., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю. Температурно-частотные области неупругости в композитах канифоль-медь и канифоль-целлюлоза // Журнал физической химии. 2022. Т. 96, N1. С. 144–152. <https://doi.org/10.31857/S0044453722010034>.
30. Триэтилентетрамин (ТЭТА). https://atamanchemicals.com/triethylenetetramine-teta_u24386/?lang=RU (accessed on July 06, 2025).
31. Ломовской В.А. Устройство для исследования локальных диссипативных процессов в твердых материалах различной химической природы, строения и структуры // Научное приборостроение. 2019. Т. 29, №1. С. 33–46. <http://iairas.ru/mag/2019/abst1.php#abst5>.
32. Ломовской В.А., Чугунов Ю.В., Шатохина С.А. Методика исследования внутреннего трения в режиме свободно-затухающего колебательного процесса (Часть 1) // Научное приборостроение. 2023. Т. 33, №4. С. 60–71. <http://iairas.ru/mag/2023/abst4.php#abst6>.