

Кинетика усадки при отверждении и оптимизация составов эпоксидных олигомеров с активными разбавителями

Curing shrinkage kinetics and optimization of epoxy oligomer compositions with active diluents

А.Д. БРЕССКАЯ¹, Д.А. ТРОФИМОВ¹, С.И. ШАЛГУНОВ², И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ¹

A.D. BRESSKAYA¹, D.A. TROFIMOV¹, S.I. SHALGUNOV², I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV¹

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

² АО «НПО Стеклопластик», пос. Андреевка, Московская обл., Россия

¹ MIREA – Russian Technological University, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia

² NPO Stekloplastic, Andreyevka, Moscow region, Russia

d.trofimov@npostek.ru

Приводятся результаты исследования кинетики и уровня усадки при отверждении систем на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 с аминным отвердителем и активными разбавителями (АР) разной природы, строения и характеристик (лапроксида и лапролат).

Показано влияние строения, содержания АР и температуры отверждения на кинетику и уровень усадки, а также температуру стеклования эпоксидных систем с АР.

Установлено, что наиболее эффективными АР в системе ЭД-20 + ТЭТА являются лапроксида марок Э-181 и 703, а также лапролат 301 при содержании 0,15 об.д.

Предложены оптимальные составы связующих на основе эпоксидных олигомеров с активными разбавителями с низкой усадкой (в ~1,5–2 раза), начальной вязкостью не более ~0,2 Па·с при температуре отверждения 60°C, что гарантирует качественную пропитку волокнистых наполнителей и высокий уровень физико-механических характеристик армированных пластиков.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, активный разбавитель, усадка, состав связующего

The results of a study of the kinetics and level of shrinkage during curing of systems based on the ED-20 epoxy oligomer with an amine hardener and active diluents (AD) of different nature, structure and characteristics (laproxides and laprolat) are presented.

The effect of the structure, AD content and curing temperature on the kinetics and level of shrinkage, as well as the glass transition temperature of epoxy systems with AD, is shown.

It was found that the most effective AD in the ED-20 + TETA system are laproxides of the E-181 and 703 brands, as well as laprolat 301 with a content of 0.15 vol.

Optimal compositions of binders based on epoxy oligomers with active diluents with low shrinkage (~1.5–2 times), initial viscosity no more than ~0.2 Pa·s at a curing temperature of 60°C, which guarantees high-quality impregnation of fiber fillers and high the level of physical and mechanical characteristics of reinforced plastics.

Keywords: epoxy oligomer, active diluent, shrinkage, binder composition

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-1-2-16-19

Процесс пропитки армирующего наполнителя связующим и отверждения олигомерного связующего – основные стадии получения армированных полимерных композиционных материалов (АрПКМ). От качества пропитки зависят пористость, дефектность, монолитность, прочность и стабильность физико-механических характеристик АрПКМ.

Эпоксидные олигомеры широко применяются в качестве связующих (матриц) для получения армированных пластиков [1, 2].

Для снижения вязкости и улучшения пропитки армирующих наполнителей в эпоксидные связующие вводят как неактивные (ИНР), так и активные растворители (АР) [3].

В работе [1] показано, что желательно применять активные разбавители (растворители), которые встраиваются в химическую структуру эпоксидной матрицы в процессе отверждения (полимеризация, поликонденсация и т.д.), и при этом не нужна стадия сушки препрегов.

В качестве активных разбавителей для снижения вязкости эпоксидных связующих получили распространение моноэпоксидные соединения на основе глицидиловых эфиров – лапроксида (Л) и с концевыми циклокарбонатными группами – лапролаты (ЛТ) [3, 4].

Ранее в работах [4, 5] были изучены физико-химические и реологические свойства как самих лапроксидов (Л) и лапролатов (ЛТ), так и их смесей с эпоксидными олигомерами разных составов при различных температурах.

Для оптимизации составов эпоксидных связующих с АР необходимо продолжить исследования кинетики процесса отверждения и усадки для разных составов при различных температурах, которая приводит к изменению геометрических размеров изделий и возникновению остаточных напряжений в готовых изделиях.

Для изучения влияния активных разбавителей на усадку при отверждении были проведены исследования усадки систем на основе эпоксидных олигомеров (ЭО) с аминным отвердителем и АР.

В качестве объектов исследования использовали эпоксидный олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 1087–84, ФКП «Завод имени Я.М. Свердлова», Россия) с молекулярной массой 410 г/моль, эпоксидным числом 21,5, вязкостью 12–25 Па·с при 25°C и плотностью 1166 кг/м³ при содержании ассоциатов до ~20% об. [1], отвердитель аминного типа – триэтилентетрамин (ТЭТА, фирма Dow Chemical, США) и активные разбавители различной природы, строения, функциональности и вязкости следующих марок:

Лапроксид Э-181 (Л-Э-181), Лапроксид 201Б (Л-201Б), Лапроксид 703 (Л-703), Лапроксид ДЭГ-1 (Л-ДЭГ-1) и Лапролат 301 (ЛТ-301) (фирма «МАКРОМЕР», Россия).

В таблице 1 приведены основные характеристики АР.

Кинетику объемной усадки при различных температурах (20, 40, 60 и 80°C) в ходе отверждения эпоксидных связующих с АР изучали dilatометрическим методом, измеряя объем связующего по положению мениска жидкости в капилляре.

Значение объемной усадки в процессе отверждения эпоксидного связующего с АР во времени рассчитывали по формулам:

$$- \text{ текущая усадка во времени } - V_i = (V_n - V_i) / V_n \quad (1)$$

$$- \text{ конечная усадка } - V_k = (V_n - V_k) / V_n \quad (2)$$

где V_i – усадка связующего за время t_i , %; V_n – начальный объем связующего, см³; V_i – объем связующего за время t_i , см³; V_k – конечный объем связующего после полного отверждения, см³.

При отверждении ЭО в присутствии аминного отвердителя и АР формируется трехмерная структура с образованием ковалентных межмолекулярных связей, что сопровождается увеличением плотности и усадкой.

Ранее в работах [4, 5] было установлено, что по комплексу физико-химических характеристик и вязкости наиболее предпочтительным является содержание АР в системе ЭД-20 + ТЭТА – 0,15 об.д. Однако данные по кинетике и уровню усадки, а также напряжений в этих системах практически отсутствуют.

Влияние природы, функциональности, молекулярных характеристик и вязкости АР (лапроксиды и лапролат) на усадку систем на основе ЭД-20 + ТЭТА + АР при отверждении изучали при постоянном содержании активного разбавителя – 0,15 об.д.

На рис. 1 приведены кинетические кривые усадки при 20°C для систем ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об.д. АР различной природы.

Скорость нарастания усадки и значение конечной усадки при отверждении систем на основе ЭД-20 + ТЭТА + АР существенно зависят от природы и строения активного разбавителя.

Низковязкие лапроксиды Л-201Б и Л-ДЭГ-1 с небольшой молекулярной массой и функциональностью 1–2 приводят к возраста-

нию скорости процесса усадки и увеличению конечной усадки на ~20% по сравнению с системой ЭД-20 + ТЭТА. Вероятно, это связано с большей молекулярной подвижностью таких систем.

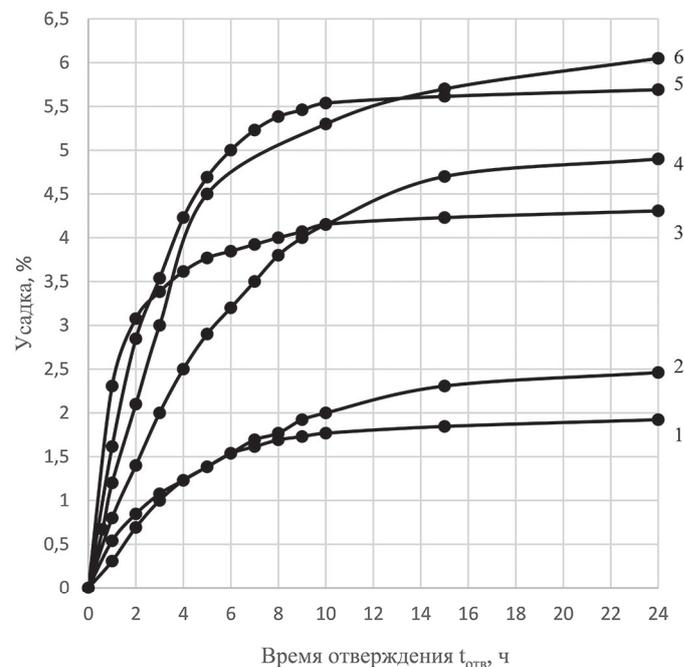


Рис. 1. Зависимость усадки систем ЭД-20 + ТЭТА (А) и ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об.д. АР при температуре отверждения 20°C с АР различной природы: 1 – Л-Э-181, 2 – ЛТ-301, 3 – Л-703, 5 – Л-201Б, и 6 – Л-ДЭГ-1.

При введении 0,15 об.д. лапроксида Э-181 и лапролата 301 в систему ЭД-20 + ТЭТА скорость нарастания усадки и значение конечной усадки (V_k) снижается в ~2–2,5 раза. Замедление процесса усадки наблюдается в результате увеличения объема молекулы АР, молекулярной массы и функциональности от 2 до 3.

Таблица 1. Основные характеристики АР.

Марка	Структурная формула активных разбавителей	Молекулярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³	Число функциональных групп, ед.	Содержание эпоксидных групп, масс. %	Вязкость при 20°C, мПа·с
Лапроксид 201 Б (ТУ 2225-037-10488057-2007)	<chem>H3C-CH2-CH2-CH2-O-CH2-NC1OC1</chem>	130	1,01	1	не менее 25,0	не более 2,5
Лапроксид ДЭГ-1 (ТУ 2225-053-10488057-2010)	<chem>H2C1OC1-CH-CH2-O-CH2-CH2-O-CH2-CH2-O-CH2-NC2OC2</chem>	218	1,02	2	не менее 24,0	не более 70
Лапроксид Э-181 (ТУ 2225-058-10488057-2010)	<chem>H2C1OC1-CH-CH2-O-[CH(Cl)-CH2-CH2-O]n-CH2-NC2OC2</chem>	222,5	1,25	2	25,0–30,0	не более 80
Лапроксид 703 (ТУ 2226-029-10488057-98)	<chem>CH2-CH(O)-CH2-O-[CH(CH3)-CH2-O]n-CH2-CH(O)-CH2</chem> где n – 9–11, или Лапроксид 603, Лапроксид 703: <chem>CH2-(O-CH2-CH(CH3)-O)n-O-CH2-CH(O)-CH2</chem> <chem>CH(O)-(O-CH2-CH(CH3)-O)n-O-CH2-CH(O)-CH2</chem> <chem>CH2-(O-CH2-CH(CH3)-O)m-O-CH2-CH(O)-CH2</chem>	434	1,09	3	13,6–16,5	90–160
Лапролат 301 (ТУ 2226-303-10488057-94)	<chem>H3C-CH2-CH2-CH2-CH(C2H5)-CH2-O-CH2-CH(O)-CH2</chem>	230	1,04	3	2,5	не более 30,0

Молекула лапроксида Л-703 с большой молекулярной массой, вязкостью и объемом, а также функциональностью, равной 3, и низким содержанием эпоксидных групп (13–16) приводит, с одной стороны, к снижению вязкости, а с другой – конечная усадка составляет ~4,3%, что практически не отличается от системы ЭД-20+ТЭТА (~4,9%).

Анализ кинетики и значений конечной усадки для систем ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об.д. АР показал, что наиболее эффективными АР для снижения усадки являются лапроксид марки Э-181 и лапролат 301.

На усадку при отверждении системы на основе ЭД-20 + ТЭТА + АР, несомненно, будет оказывать влияние содержание активного разбавителя.

На рис. 2 в качестве примера приведены кинетические кривые усадки системы ЭД-20 + ТЭТА + АР при температуре 20°C с разным содержанием Л-ДЭГ-1.

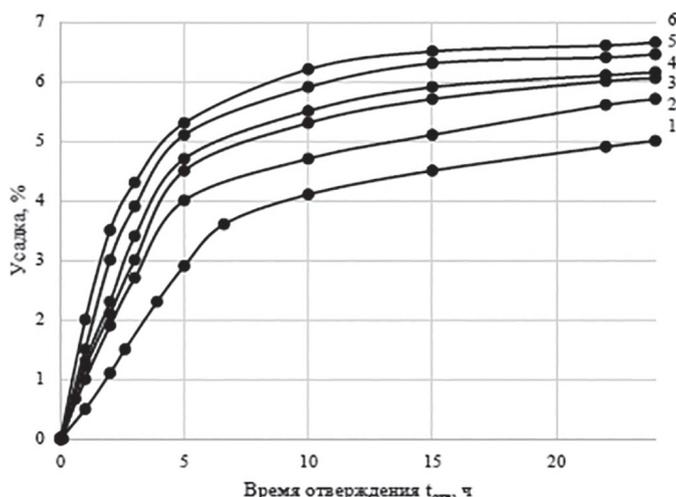


Рис. 2. Зависимость кинетики усадки при 20°C для систем ЭД-20 + ТЭТА (1), ЭД-20 + ТЭТА + ЛТ-301 и ЭД-20 + ТЭТА + ЛТ-301 при разном содержании АР (об.д.): 0,1 об.д. (2), 0,15 (3), 0,2 (4), 0,3 (5), 0,4 об.д. (6).

С увеличением содержания АР в эпоксидном олигомере наблюдается рост скорости в кинетической области реакции отверждения, при этом значение V_k возрастает на ~10–30% относительно системы ЭД-20 + ТЭТА. Оптимальным содержанием АР в системе ЭД-20 + ТЭТА можно считать 0,15 об.д., при этом V_k возрастает всего на ~10%. Следует отметить, что наиболее эффективными являются АР лапроксид марки Э-181 и лапролат 301.

Введение АР практически сокращает время завершения реакции отверждения для систем ЭД-20+ТЭТА + 0,15 об.д. АР с 24 ч до 15 ч (в ~1,5 раза) и повышает производительность процесса формирования изделий из армированных пластиков на основе эпоксидных олигомеров с АР.

Аналогичные зависимости кинетики усадки были получены для системы ЭД-20 + ТЭТА + Л-ДЭГ-1 при 40 и 60°C (таблица 2).

Таблица 2. Значение V_k для системы ЭД-20 + ТЭТА + ДЭГ-1 при разных температурах и содержании Л-ДЭГ-1.

Содержание АР, об.д., %	Усадка (V_k), % при температуре отверждения, °C		
	20	40	60
Л-ДЭГ-1			
0	4,9	5	5,2
0,1	6,0	7,3	8,0
0,15	6,1	7,6	8,3
0,2	6,2	7,8	8,6
0,3	6,5	8,2	9,1
0,4	6,7	8,5	–

Таблица 3. Значение V_k для систем ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об.д. АР при разных температурах.

Температура, °C	Значение V_k для систем ЭД-20 + ТЭТА + АР, %					
	ЭД-20 + ТЭТА	Л-201Б	Л-ДЭГ-1	Л-Э-181	Л-703	ЛТ-301
20	4,9	5,7	6,1	2,0	4,3	2,5
40	5,0	6,2	7,6	2,3	4,7	3,1
60	5,2	6,9	8,3	3,1	4,8	3,3
80	5,4	7,7	8,9	3,9	5,0	4,3

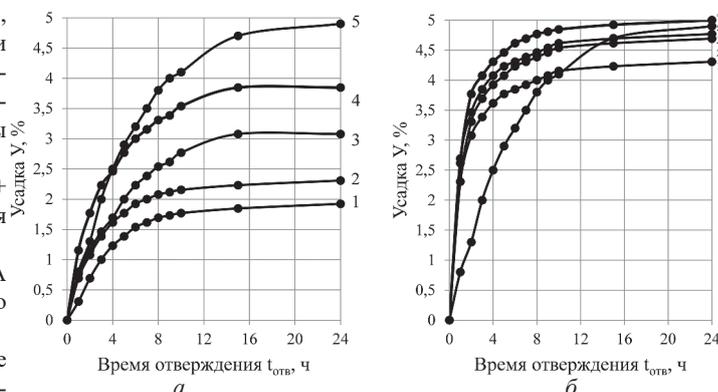


Рис. 3. Зависимость усадки системы ЭД-20 + ТЭТА + АР при 20°C и ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об.д. Л-Э-181 (а) и ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об.д. Л-703 (б) при температурах отверждения 20 (1), 40 (2), 60 (3) и 80°C (4).

С повышением температуры с 20 до 60°C кинетика реакции достигает высоких значений степени отверждения и происходит возрастание усадки с 4,9–5,2 до ~8,0–9,1% (на ~80%) в зависимости от содержания Л-ДЭГ-1.

Анализ данных по кинетике усадки систем ЭД-20 + ТЭТА + АР при разных температурах отверждения показал, что при содержании АР ~0,15 об.д. значение V_k возрастает не более, чем на ~20%, а время реакции отверждения сокращается в ~2 раза.

Процесс отверждения и скорость реакции для систем ЭО + ТЭТА в большей степени зависят от температуры. Присутствие АР с различной функциональностью в системе ЭО + ТЭТА должно сопровождаться изменением кинетики усадки в зависимости от температуры.

Кинетику усадки для систем ЭД-20 + ТЭТА + АР изучали при 20, 40, 60 и 80°C (рис. 3).

На рис. 3 в качестве примера были выбраны наиболее эффективные АР и приведены кинетики усадки для систем ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об.д. Л-Э-181 и ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об.д. ЛТ-301 при разных температурах.

С повышением температуры с 20 до 80°C конечная усадка при введении с систему ЭД-20 + ТЭТА лапроксида Э-181 возрастает в ~2,5 раза (с 2 до 5%).

Для данной системы оптимальной можно считать температуру отверждения 60°C, при которой значение V_k достигает ~3%, что значительно ниже усадки для системы ЭД-20 + ТЭТА при 20°C (~4,9%).

Введение в систему ЭД-20 + ТЭТА лапроксида 703 приводит к незначительному повышению V_k – на ~15% практически при всех температурах отверждения (20–80°C).

Аналогичные зависимости были получены и для других АР, а значения конечной усадки систем ЭД-20+ТЭТА+0,15 об.д. АР приведены в таблице 3.

С повышением температуры с 20 до 80°C значение конечной усадки при отверждении возрастают или снижаются в зависимости от природы АР. Так, для составов ЭД-20+ТЭТА + ЭД-20+ТЭТА + 0,15 Л-703 повышение температуры незначительно влияет на процесс отверждения, и усадка изменяется в пределах ~10–15%. Введение лапроксидов марок Л-ДЭГ-1 и Л-201Б сопровождается увеличением усадки на ~30–40% при повышении температуры с 20 до 80°C. Рост усадки в ~2 раза при повышении температуры от 20 до 80°C достигается при введении Л-Э-181 и ЛТ-301 ($V_k = 2–4\%$), однако ее значение существенно меньше, чем для системы ЭД-20 + ТЭТА ($V_k = 4,9–5,4\%$).

Введение эффективных активных разбавителей приводит к улучшению смачивания, снижению вязкости и усадки систем ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об.д. АР, однако наличие низкомолекулярных

с высокой подвижностью АР в структуре эпоксиполимера может приводить к снижению температуры стеклования ($T_{ст}$), что нежелательно.

Температуру стеклования для исследованных систем оптимального состава, отвержденных при 60°C, определяли методом динамического механического анализа (ДМА).

Для системы ЭД-20 + ТЭТА температура стеклования $T_{ст}$ составила ~ 60°C. По данным эксперимента, введение лапроксида Э-181 приводит к повышению температуры стеклования с 60 до 75°C, а Л-703 – до ~ 65°C. Снижение $T_{ст}$ на 10°C наблюдается для систем с Л-ДЭГ-1 и ЛТ-301.

Изменение кинетики и уровня усадки при отверждении систем ЭД-20 + ТЭТА + АР должно приводить к формированию полей остаточных напряжений разного уровня, однако это требует дальнейших исследований.

Комплексное исследование процесса усадки в системах ЭД-20 + ТЭТА + АР показало, что при проектировании технологии получения армированных полимерных композиционных материалов (АрПКМ) на основе эпоксидного олигомера (ЭО) с аминными отвердителями и активными разбавителями (АР) рекомендуется использовать оптимальные составы полимерного связующего состава:

- эпоксидный олигомер – 0,75 об.д.

- аминный отвердитель – 0,10 об.д.

- активный разбавитель – 0,15 об.д.

Наиболее эффективными АР для системы ЭД-20 + ТЭТА являются лапроксида марок Э-181 и 703, а также лапролат 301 при содержании 0,15 об.д.

В этом случае значение V_k снижается в ~1,5 раза, а начальная вязкость системы не превышает ~0,2 Па·с при температуре отверждения 60°C, что гарантирует качественную пропитку волокнистых наполнителей и высокий уровень физико-механических характеристик АрПКМ.

Литература

1. Трофимов Д.А., Шалгунов С.И., Симонов-Емельянов И.Д. / Десорбция инактивного растворителя из эпоксидных компаундов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2020. – №10. – С. 24–31.
2. Симонов-Емельянов И.Д., Аексимов Н.В., Трофимов А.Н., Суриков П.В., Хомяков А.К. / Влияние молекулярной массы диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок на кинетику усадки при отверждении // Тонкие химические технологии. – 2011. – Т. 6. – №4. – С. 89–92.
3. Малкин А.Я. / Реология в процессах образования и превращения полимеров // Учеб. Пособие. М.: Химия, 1985. С. 240.
4. Бресская А.Д., Трофимов Д.А., Симонов-Емельянов И.Д., Шалгунов С.И., Соколов В.И. / Физико-химические свойства эпоксидных олигомеров с лапроксидами для создания низковязких связующих // Тонкие химические технологии. 2020. том 15. №3 С. 47–57.
5. Нагорная Я.А., Трофимов Д.А., Шалгунов С.И., Симонов-Емельянов И.Д., Соколов В.И. / Реологические свойства эпоксидных олигомеров с активными разбавителями – Лапроксидами и Лапролатом // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. №7. С. 21–27.