

Кинетика нарастания и уровень остаточных напряжений при отверждении эпоксидных олигомеров с активными разбавителями

Kinetics of growth and level of residual stresses during curing of epoxy oligomers with active thinners

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

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

¹ МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), Москва, Россия

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

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

² NPO Stekloplastic, Andreevka, Moscow region, Russia

d.trofimov@npostek.ru

В статье приводятся результаты исследования кинетики и уровня остаточных напряжений при отверждении систем на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 с аминным отвердителем (ТЭТА) и активными разбавителями (АР) разной природы, строения и характеристик (лапроксида и лапролат).

Показано влияние строения, содержания АР и температуры отверждения на кинетику и уровень остаточных напряжений в системах ЭД-20 + ТЭТА + АР.

Установлено, что наиболее эффективными АР для снижения остаточных напряжений в системах ЭД-20 + ТЭТА являются лапроксида марок Э-181, 703 и лапролат 301 при содержании 0,15–0,20 об.д.

Предложены оптимальные составы связующих на основе эпоксидных олигомеров с активными разбавителями с низким уровнем остаточных напряжений (не более ~2 МПа), усадкой ~3%, начальной вязкостью ~0,2 Па·с при температуре отверждения до 60°C, что гарантирует качественную пропитку волокнистых наполнителей и высокий уровень физико-механических характеристик армированных пластиков.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, активные разбавители, остаточные напряжения

The paper presents the results of a study of the kinetics and level of residual stresses during the curing of systems based on ED-20 epoxy oligomer with amine curing agent (TETA) and active diluents (AD) having different nature, structure and characteristics (laproxides and laprolate).

The effect of the structure, AD content, and curing temperature on the kinetics and level of residual stresses in the ED-20 + TETA + AD systems is shown.

It has been established that the most effective AD for reducing residual stresses in the ED-20 + TETA systems are laproxides of grades E-181, 703 and laprolat 301 at a content of 0.15–0.20 vol.

Optimal compositions of binders based on epoxy oligomers with active diluents with low level of residual stresses (no more than ~2 MPa), shrinkage of ~3%, initial viscosity of ~0.2 Pa·s at curing temperature of up to 60°C are proposed, which guarantees high-quality impregnation of fibrous fillers and high level having physical and mechanical characteristics of reinforced plastics.

Keywords: epoxy oligomer, active diluents, residual stresses

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-34-37

Для снижения вязкости и улучшения пропитки армирующих наполнителей в эпоксидные связующие вводят как неактивные, так и активные растворители (АР) [1]. Наиболее эффективными, как показано в работах [2–4], являются активные разбавители.

Активные разбавители (растворители) встраиваются в химическую структуру эпоксидной матрицы в процессе отверждения (полимеризация, поликонденсация и т.д.), что оказывает существенное влияние на кинетику реакции, усадку и остаточные напряжения.

В качестве активных разбавителей для эпоксидных связующих получили распространение моноэпоксидные соединения на основе глицидиловых эфиров – лапроксида (Л) и с концевыми циклокарбонатными группами – лапролаты (ЛТ) [2].

В работе [5] были установлены основные закономерности кинетики усадки эпоксидных олигомеров с АР и показано, что уровень усадки зависит от строения, функциональности, количества эпоксидных групп, вязкости и содержания лапроксидов и лапролатов.

Формирование трехмерной структуры эпоксидного полимера в процессе отверждения сопровождается образованием новых химических связей, увеличением плотности и усадкой, что приводит к накоплению остаточных напряжений [6–7].

От уровня остаточных напряжений зависит прочность как отвержденного эпоксидного полимера, так и армированных пластиков на его основе. С увеличением остаточных напряжений может наблюдаться растрескивание и разрушение полимерных композиционных материалов (ПКМ), однако данные о кинетике нарастания напряжений и их уровне для систем на основе эпоксидных олигомеров с активными разбавителями практически отсутствуют.

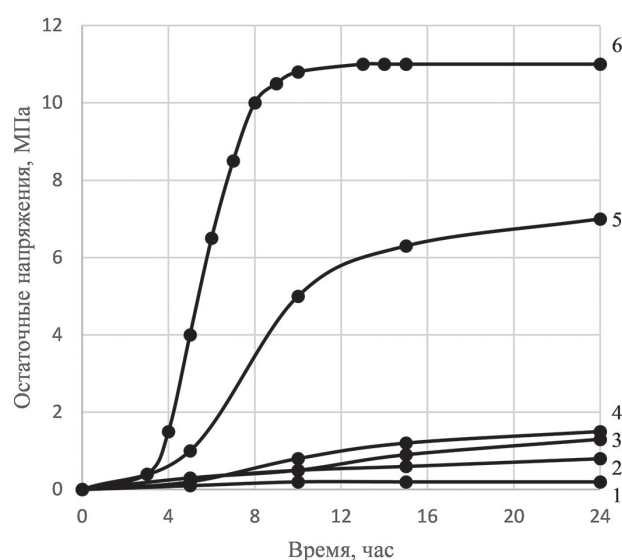
В статье рассматривается влияние АР на кинетику и уровень остаточных напряжений при отверждении эпоксидных олигомеров аминным отвердителем.

Для исследования были выбраны системы на основе эпоксидных олигомеров (ЭО) с аминным отвердителем и активных разбавителей (лапроксида и лапролат) различной природы, строения, функциональности вязкости и содержания.

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)

Марка	Структурная формула активных разбавителей	Молекулярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³	Число функциональных групп, ед.	Содержание эпоксидных групп, масс. %	Вязкость при 20°С, мПа·с
Лапроксид 201 Б (ТУ 2225-037-10488057-2007)		130	1,01	1	не менее 25,0	не более 2,5
Лапроксид ДЭГ-1 (ТУ 2225-053-10488057-2010)		218	1,02	2	не менее 24,0	не более 70
Лапроксид Э-181 (ТУ 2225-058-10488057-2010)		222,5	1,25	2	25,0–30,0	не более 80
Лапроксид 703 (ТУ 2226-029-10488057-98)	где n = 9–11, или Лапроксид 603, Лапроксид 703: где m = 2–4; n = 2–4; q = 2–4.	434	1,09	3	13,6–16,5	90–160
Лапролат 301 (ТУ 2226-303-10488057-94)		230	1,04	3	2,5	не более 30,0

Влияние природы, функциональности, молекулярных характеристик и вязкости АР (лапрокисды и лапролат) на кинетику нарастания остаточных напряжений в связующем на основе ЭД-20 + ТЭТА + АР при отверждении изучали при содержании активного разбавителя 0,15 об.д. [4].



Анализ кинетики и значений остаточных напряжений для систем ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об.д. АР показал, что для снижения напряжений можно использовать практически все исследованные лапроксиды и лапролат 301. Следует отметить, что наиболее эффективными являются лапроксиды марок Л-Э-181, Л-703 и лапролат ЛТ-301 ($\sigma_{ост} \approx 0,5\text{--}2,0$ МПа). При использовании лапроксида

марки ДЭГ-1 остаточные напряжения в системе также снижаются, однако уровень $\sigma_{\text{ост}}$ составляет ~ 7 МПа.

На кинетику остаточных напряжений при отверждении систем на основе ЭД-20 + ТЭТА + АР, несомненно, будет оказывать влияние содержание активного разбавителя.

На рис. 2 в качестве примера приведены кинетические кривые и уровень $\sigma_{\text{ост}}$ системы ЭД-20 + ТЭТА + Л-ДЭГ-1 при 20°C с разным содержанием Л-ДЭГ-1.

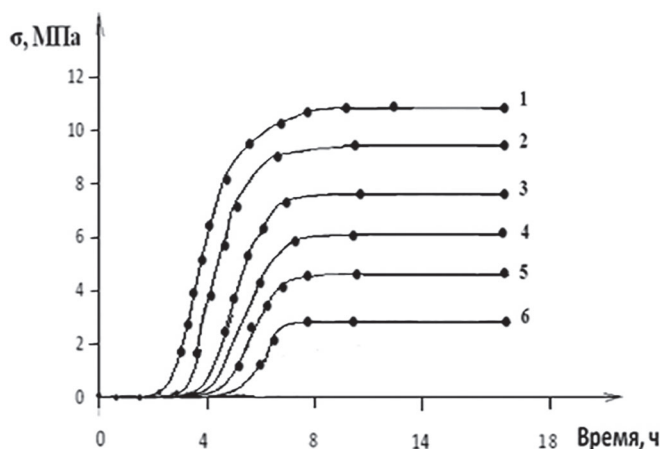


Рис. 2. Кинетика нарастания $\sigma_{\text{ост}}$ при 20°C в системе ЭД-20 + ТЭТА (1) и ЭД-20 + ТЭТА + Л-ДЭГ-1 (2-6) при отверждении и содержании ДЭГ-1 (об.д.): 2 - 0,05 об.д.; 3 - 0,1; 4 - 0,15; 5 - 0,2 и 6 - 0,4 об.д.

Кинетические зависимости остаточных напряжений для смесей ЭД-20 с ДЭГ-1 описываются S-кривой. С увеличением содержания АР с 0,05 до 0,40 об.д. время индукционного периода возрастает с 60 до 240 мин., а скорость нарастания напряжений на начальном участке существенно уменьшается, при этом максимальные напряжения снижаются с 11 до 3 МПа ($\sim 3,5$ раза).

Зависимость остаточных напряжений для систем ЭД-20 + ТЭТА + Л-ДЭГ-1 от содержания АР при 20°C и времени отверждения 10 часов приведена на рис. 3.

При увеличении содержания АР до 0,4 об.д. уровень остаточных напряжений снижается с 11 до 3,1 МПа, что связано с релаксационной подвижностью в отверждаемой системе.

При повышении температуры скорость отверждения и уровень напряжений для систем ЭО + АР разного состава возрастают.

Таблица 2. Значение $\sigma_{\text{ост}}$ для системы ЭД-20 + ТЭТА + Л-ДЭГ-1 при различных температурах и содержаниях АР (Л-ДЭГ-1).

Содержание Л-ДЭГ-1, об.д.	Значение $\sigma_{\text{ост}}$ (МПа) при температуре отверждения, °C		
	20	50	80
0	11	28,8	42,5
0,05	9,5	23,1	34,3
0,1	8,1	17,4	26,3
0,15	7,0	14,6	17,0
0,2	6	8,2	11,5
0,4	3,1	3,4	3,6

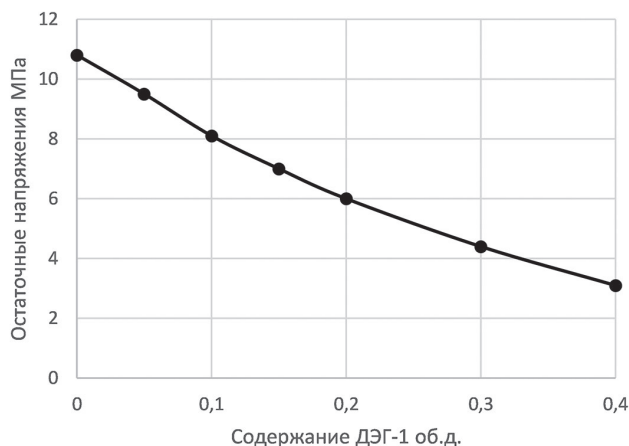


Рис. 3. Зависимость остаточных напряжений для систем ЭД-20 + ТЭТА + Л-ДЭГ-1 от содержания АР при 20°C.

В таблице 2 представлены данные по $\sigma_{\text{ост}}$ для систем ЭД-20 + ТЭТА + Л-ДЭГ-1 разного состава при различных температурах (20–80°C) отверждения.

Аналогичные данные по $\sigma_{\text{ост}}$ получены для систем ЭД-20 + ТЭТА + АР с активными растворителями разного строения, функциональности, содержания эпоксидных групп и вязкости.

Установлено, что для снижения уровня остаточных напряжений целесообразно вводить в состав эпоксидных связующих $\sim 0,15$ – $0,20$ об.д. АР, при этом $\sigma_{\text{ост}}$ снижаются в ~ 2 – $3,5$ раза, а их уровень не превышает ~ 5 – 11 МПа в зависимости от температуры отверждения (20–80°C).

Процесс отверждения и скорость реакции для систем ЭД-20 + ТЭТА + АР зависят от температуры, что может, с одной стороны, приводить к росту остаточных напряжений, а с другой – компенсировать потери времени за счет увеличения скорости отверждения.

На рис. 4 представлены данные по $\sigma_{\text{ост}}$ для систем ЭД-20 + ТЭТА + АР разных марок АР: Л-ДЭГ-1, Л-181 и ЛТ-703 при различных температурах (40–80°C).

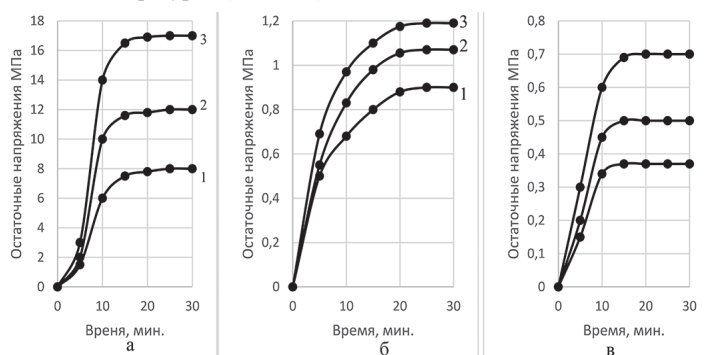


Рис. 4. Кинетика нарастания $\sigma_{\text{ост}}$ для систем ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 Л-ДЭГ-1 (а), ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 ЛТ-301 (б) и ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 Л-Э-181 (в) от времени отверждения при различных температурах: 1 - 40°C, 2 - 60°C и 3 - 80°C.

Повышение температуры с 40 до 80°C приводит при отверждении систем ЭД-20 + ТЭТА с 0,15 об.д. Л-Э-181 и ЛТ-301 к росту остаточных напряжений на 20–35%. Однако для Л-ДЭГ-1 остаточные напряжения возрастают более существенно – с 8 до 16 МПа (в ~ 2 раза).

На рис. 5 приведены зависимости остаточных напряжений для систем ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об.д. АР от температуры отверждения.

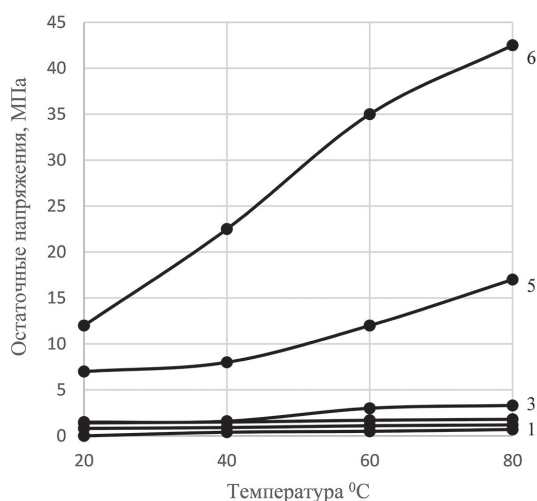


Рис. 5. Зависимость $\sigma_{\text{ост}}$ для систем ЭД-20 + ТЭТА (6) и ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об. д. АР (1-5) от температуры отверждения с АР различного строения: 1 - Л-Э-181, 2 - ЛТ-301, 3 - Л-201Б, 4 - 703 и 5 - Л-ДЭГ-1.

Для системы ЭД-20 + ТЭТА с повышением температуры отверждения с 20 до 80°C уровень остаточных напряжений возрастает с 12 до 45 МПа (в $\sim 3,5$ раз), а при введении Л-ДЭГ-1 – с 5 до 17 МПа (в ~ 3 раза).

Однако минимальный уровень и наибольшая стабильность остаточных напряжений в области температур отверждения 20–80°C наблюдаются при введении в ЭД-20 + ТЭТА лапроксидов марок Э-181 и 703, а также лапролата 301, при этом уровень остаточных напряжений при 80°C не превышает 0,7–3,3 МПа.

В таблице 3 приведены обобщенные данные о влиянии АР разного строения, функциональности, содержания эпоксидных групп и вязкости на уровень остаточных напряжений при отверждении эпоксидного олигомера ЭД-20 с аминным отвердителем (ТЭТА).

Таблица 3. Значение остаточных напряжений для систем ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об.д. АР при различных температурах отверждения.

Температура, °С	Значение $\sigma_{ост}$ (МПа) в различных системах					
	ЭД-20 + ТЭТА	ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об.д. АР				
		Л-201Б	Л-ДЭГ-1	Л-Э-181	Л-703	ЛТ-301
20	11,0	1,4	7,0	0,2	1,5	0,8
40	22,5	1,5	8,0	0,4	1,6	0,9
60	35,0	1,7	12,0	0,5	3,0	1,1
80	42,5	1,8	17,0	0,7	3,3	1,2

Анализ данных таблицы 3 показал, что наиболее эффективными АР для снижения остаточных напряжений при отверждении эпоксидных олигомеров являются лапроксида марок Э-181, 703 и лапролат 301, при введении которых уровень остаточных напряжений не превышает 0,7–3,3 МПа при температуре отверждения 80°С.

Комплексное исследование остаточных напряжений в системах ЭД-20 + ТЭТА + АР позволило установить, 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 с содержанием АР – 0,15–0,20 об.д.

Следует отметить, что температуру отверждения для систем ЭД-20+ТЭТА с Л-Э-181, Л-703 и ЛТ-301 можно повысить до ~80°С, при этом уровень остаточных напряжений не превышает ~0,7–3,3 МПа.

Наиболее эффективными эпоксидными связующими на основе ЭД-20 + ТЭТА являются системы с активными разбавителями – лапроксида марок Э-181, 703 и лапролат 301, при этом значение $\sigma_{ост}$ снижается в ~10 раз, конечная усадка не превышает ~3%, а начальная вязкость составляет ~0,2 Па·с, 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. Дебердеев Т.Р., Горинов Р.М., Сычова М.В., Улитин Н.В., Фомин А.А., Иржак В.И. Описание топологической структуры модифицированных циклокарбонатом эпоксидных систем // Вестник Казанского технологического университета. 2008. №5. С. 112–118.
3. 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.
4. 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.
5. Трофимов А.Н., Апексимов Н.В., Симонов-Емельянов И.Д., Прохорова Ю.С. Влияние разбавителей на кинетику объемной усадки и напряжений при отверждении эпоксидиановых олигомеров // Тонкие химические технологии. – 2016. – Т. 11. – №6. – С. 103–107.
6. Трофимов А.Н. Кинетика роста напряжений при отверждении эпоксидных олигомеров с разными молекулярными характеристиками и гетерогенностью / А.Н. Трофимов [и др.] // Клеи. Герметики, Технологии. – 2015. – №2. – С. 23–27.
7. Межиковский С.М. Химическая физика отверждения олигомеров / С.М. Межиковский. – М.: Наука, 2008. – 269 с.