

Исследование реологических и физико-механических свойств эпоксидных систем с отвердителями разной природы

Study of rheological and physical-mechanical properties of epoxy systems with curing agents of different nature

З.Г. САКОШЕВ, А.Н. БЛАЗНОВ

Z.G. SAKOSHEV, A.N. BLAZNOV

Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск, Алтайский край, Россия

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk, Altay region, Russia
blaznov74@mail.ru

Исследованы реологические и физико-механические свойства эпоксидных связующих на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с ангидридными отвердителями ИМТГФА и ХТ-152 Б, а также связующего на основе модифицированной эпоксидной смолы Этал-370 с аминным отвердителем Этал-450. Жизнеспособность связующих на основе ЭД-20 и ангидридных отвердителей (ИМТГФА, ХТ-152 Б) при температуре 25°C является достаточно высокой. Связующее на основе Этал-370 и Этал-450 необходимо предварительно подогреть перед применением до 40–60°C в связи с большой вязкостью. Наибольшие прочностные характеристики достигнуты для состава на основе ЭД-20 и ХТ-152 Б – 57,3 МПа.

Ключевые слова: эпоксидное связующее, реологические свойства, динамическая вязкость, жизнеспособность, прочность на растяжение

Rheological and physicomachanical properties of epoxy binders based on ED-20 epoxy resin with isoMTHPA and HT-152B (modified isoMTHPA) anhydride hardeners and of a binder based on Ethal-370 modified epoxy resin with Ethal-450 amine hardener have been studied. The pot life of the binders based on ED-20 and anhydride curing agents (isoMTHPA and HT-152B) at 25°C is quite high. The binders based on Ethal-370 and Ethal-450 must be preheated before use to 40–60°C due to the high viscosity. The highest strength of 57.3 MPa was achieved for the composite based on ED-20 and HT-152B.

Keywords: epoxy binder, rheology, dynamic viscosity, pot life, tensile strength

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-7-9

Реологические и физико-механические свойства связующих являются одними из основных характеристик для промышленного изготовления полимерных композиционных материалов (ПКМ). Эпоксидные связующие с давних времен являются лидерами по применению в ПКМ благодаря их хорошей адгезии, высокой коррозионной стойкости и отличным механическим свойствам. Немаловажную роль в процессе отверждения и формирования конечных характеристик композитного материала играют отвердители.

Температурный режим оказывает важнейшее влияние на процесс отверждения и на реологические характеристики эпоксидного связующего. В работах [1, 2] установлено, что с повышением температуры увеличивается степень отверждения связующего и возрастает динамическая вязкость.

Авторы работ [3–6] предложили систему для оценки технологических и эксплуатационных характеристик связующих по следующим параметрам: комплекс физико-химических характеристик; реология; реокинетика; усадка при отверждении; остаточные напряжения.

В работе [7] авторы провели исследование реологических и физико-механических свойств эпоксидного связующего с ангидридными отвердителями Этал холодного отверждения, в работе [8] – исследование реологических, физико-механических и термомеханических свойств эпоксидных связующих с различными отвердителями.

В настоящей работе для создания эпоксидных связующих были выбраны отвердители горячего отверждения.

Исследовали два эпоксидных связующих на основе ангидридных отвердителей ИМТГФА и ХТ-152 Б [9], а также связующее на основе модифицированной эпоксидной смолы Этал-370 и аминного отвердителя Этал-450 [10].

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

Таблица 1. Составы эпоксидных связующих.

Связующее	Смола	Отвердитель	Ускоритель	Соотношение смола/отвердитель/ускоритель, масс. ч.
№1	ЭД-20	ИМТГФА	УП606/2	100/85/1
№2	ЭД-20	ХТ-152 Б	нет	100/85
№3	Этал-370	Этал-450	нет	100/25

С целью исследования технологических свойств рассматриваемых связующих определяли динамическую вязкость и её изменение во времени при разных температурах. Измерение динамической вязкости проводили на цифровом ротационном вискозиметре РВЦ-90РИ со скоростью вращения измерительного цилиндра 1,0 об/мин для каждого состава по табл. 1 при температурах 25°C, 40°C и 60°C. Жизнеспособность связующего определяется временем с начала смешения компонентов до потери связующим своих технологических свойств – в нашем случае это способность качественно пропитывать волокнистые наполнители для создания армированных пластиков. Данные о количественном определении жизнеспособности (в отличие от времени гелеобразования) разнятся – в работах [11, 12] говорится, что оптимальный диапазон динамической вязкости для эпоксидно-битумного связующего в изготовлении асфальтов должен составлять 2–3 Па·с. В наших исследованиях показано [7], что для пропитки армирующих ровингов и наполнителей в изготовлении 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, при которой невозможна качественная пропитка волокон.

Измерение значений динамической вязкости эпоксидных связующих ограничивали 25–30 Па·с, так как при дальнейшем отверждении вязкость возрастет очень быстро, и пропитка волокнистых композитов при такой вязкости невозможна. Результаты измерений динамической вязкости во времени для каждой температуры приведены на рис. 1–3.

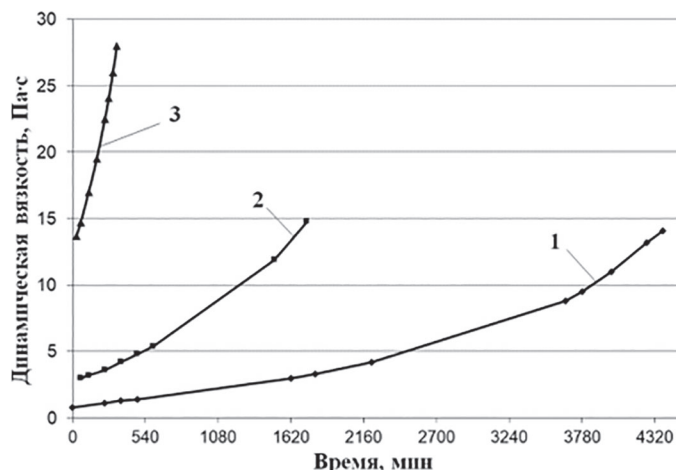


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости при 25°C для различных эпоксидных связующих: 1 – связующее №1; 2 – связующее №2; 3 – связующее №3.

На рис. 1 представлены результаты измерения динамической вязкости эпоксидных связующих при 25°C. Жизнеспособность связующего №1 составляет более 72 часов, связующего №2 – более 30 часов, связующего №3 – 5,5 часов. Исходные значения динамической вязкости при температуре 25°C связующих №1, №2 и №3 составляют 0,8; 3,0 и 13,7 Па·с, соответственно. Так как связующее на основе Этал-370 и Этал-450 при 25°C имеет достаточно высокую исходную вязкость, его переработка при комнатной температуре является проблематичной. Следовательно, связующее №3 для технологичности переработки рекомендуется предварительно подогреть до температур 40–60°C.

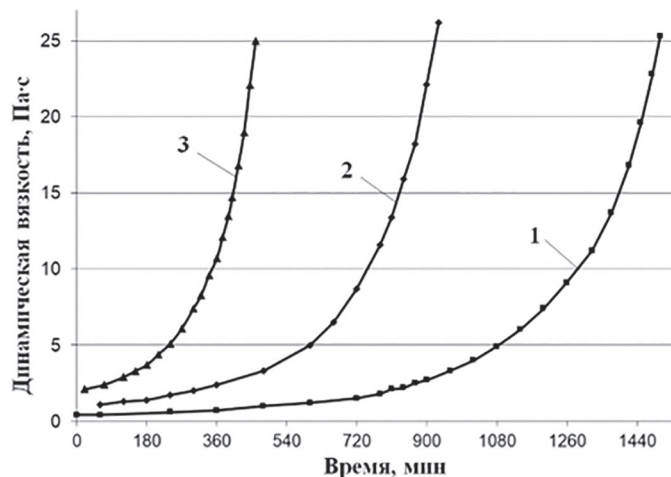


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости при 40°C для различных эпоксидных связующих: 1 – связующее №1; 2 – связующее №2; 3 – связующее №3.

На рис. 2 приведены зависимости динамической вязкости связующих при 40°C. Жизнеспособность связующего №1 составляет 25 часов, связующего №2 – 15 часов, связующего №3 – 7,5 часов. Исходная динамическая вязкость при 40°C для эпоксидных связующих №1, №2 и №3 составляет 0,4; 1,1 и 2,1 Па·с, соответственно.

На рис. 3 представлены зависимости динамической вязкости эпоксидных связующих при 60°C от времени. Установлено, что жизнеспособность связующего №1 составляет не более 3,5 часов, связующего №2 – не более 5 часов, связующего №3 – не более 4 часов. Значение динамической вязкости для исходных связующих №1, №2 и №3 при 60°C составляет 0,3; 0,7 и 0,5 Па·с соответственно.

Таким образом, получены экспериментальные данные изменения динамической вязкости во времени для исследованных

эпоксидных связующих на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с отвердителем ИМТГФА и ускорителем УП-606/2 (связующее №1), с отвердителем ХТ-152Б (связующее №2) и на основе модифицированной эпоксидной смолы Этал-370 и аминного отвердителя Этал-450 (связующее №3) при температурах 25°C, 40°C и 60°C. Исходные значения динамической вязкости после смешения компонентов снижаются с повышением температуры: при комнатной температуре они составляют 0,8; 3,0 и 13,7 Па·с для связующих №1, 2 и 3, а при температуре 60°C составляют 0,3; 0,7 и 0,5 Па·с. Жизнеспособность, определяемая нами как время от начала смешения компонентов связующего до достижения динамической вязкости 20 Па·с, с повышением температуры уменьшается, причем если при комнатной температуре наибольшую жизнеспособность – 72 ч – имеет связующее №1, затем связующее №2 – 30 ч, и связующее №3 – 5,5 ч, то при повышении температуры переработки до 60°C связующее №1 может перерабатываться не более 3,5 ч (за счет ускорителя полимеризации УП-606/2), связующее №2 – не более 5 ч, а связующее №3 – не более 4 ч.

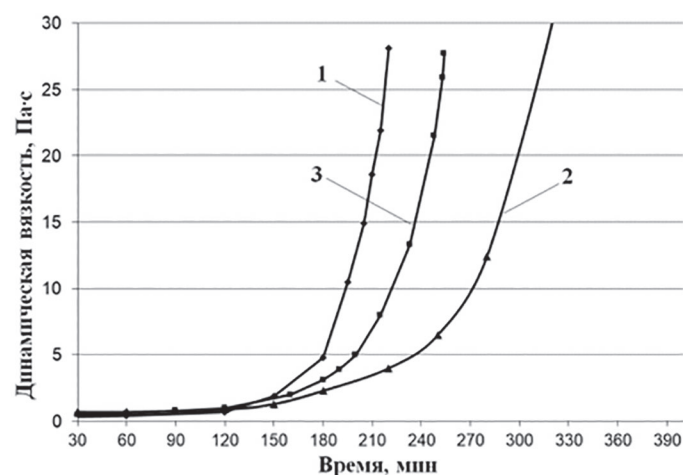


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости при 60°C для различных эпоксидных связующих: 1 – связующее №1; 2 – связующее №2; 3 – связующее №3.

Физико-механические характеристики образцов исследуемых эпоксидных связующих получали методом растяжения по ГОСТ 11262-2017 [13]. Каждый состав эпоксидного связующего отверждали по индивидуальному режиму, который рекомендован производителем (табл. 2) [9, 10].

Таблица 2. Режимы отверждения исследуемых эпоксидных связующих.

Связующее	Предварительный нагрев	Режим отверждения
№1	30 мин при 120°C	2 ч при 150°C
№2	30 мин при 90°C	2 ч при 120°C
№3	30 мин при 90°C + 1 ч при 120°C	2 ч при 160°C

Для каждой партии связующего было изготовлено по 10 образцов. Прочность при растяжении определяли на разрывной машине Р-0,5 при скорости движения захватов 5 мм/мин при комнатной температуре.

Результаты определения прочности при растяжении исследуемых отвержденных образцов связующих представлены в табл. 3.

Таблица 3. Значение прочности при растяжении отвержденных образцов исследуемых эпоксидных связующих.

Связующее	Прочность при растяжении, МПа	Деформация*, %
№1	49,0	13,3
№2	57,3	16,7
№3	40,7	10,0

Примечание: * Значение деформации определяли как отношение перемещения захватов в разрывной машине к длине рабочей части образца.

Образцы отвержденного эпоксидного связующего №2 на основе ЭД-20 + ХТ-152 Б показали наиболее высокие значения прочности

при растяжении – 57,3 МПа. Среднее значение прочности при растяжении образцов связующего №1 на основе ЭД-20 + ИМТГФА составило 49,0 МПа, а для связующего №3 на основе Этал-370 + Этал-450 – 40,7 МПа.

При испытании образцов определяли значения относительной деформации (табл. 3), которые составили 13,3%, 16,7% и 10% для связующих №1, 2 и 3 соответственно.

Данные, полученные в настоящей работе по реологическим свойствам и прочности эпоксидных связующих и полимеров, необходимы для разработки технологии создания армированных полимерных композиционных материалов с комплексом требуемых свойств.

Исследования выполнены при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Работа выполнена в рамках госзадания на тему «Фундаментальные основы создания интегрированной технологии переработки легковозобновляемого непищевого растительного сырья в востребованные экономикой РФ продукты», № госрегистрации 121061500030-3.

Литература

1. Косарев А.В., Студенцов В.Н. / Структурная модель изменения вязкости в процессе отверждения олигомерной смолы ЭД-20 // Пластические массы. – 2019. – №1–2. – С. 3–5.
2. Студенцов В.Н. / Кинетика отверждения термореактивных смол и изменение их вязкости в процессе отверждения // Пластические массы. – 2019. – №1–2. – С. 24–26.
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. – Т. 15. – №3. – С. 47–57.
4. 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. – No.1. – P. 21–28.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. Сакошев З.Г., Блазнов А.Н., Чачилов Д.В., Бычин Н.В., Фирсов В.В. / Исследование реологических, физико-механических и термомеханических свойств эпоксидных связующих с разными отвердителями // Клеи. Герметики. Технологии. – 2022. – №8. – С. 15–20.
9. Сайт «ХИМЭКС Лимитед» [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.chimexltd.com/>, свободный. – Загл. с экрана.
10. Эпоксидные материалы «ЭПИТАЛ» [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.epital.ru/>, свободный. – Загл. с экрана.
11. Peiliang Cong, Weihua Luo, Peijun Xu. et al. / Chemical and physical properties of hot mixing epoxy asphalt binders // Construction and Building Materials. – 2019. – V.198. – P. 1–9.
12. Gallagher K. P., Vermilion D. R. / Thermosetting asphalt having continuous phase polymer // Pat. USA 5604274. – 1997.
13. ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) Пластмассы. Метод испытания на растяжение. – М.: Стандартинформ, 2018. – 20 с.