

УДК 678.021

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА С АКТИВНЫМИ РАЗБАВИТЕЛЯМИ МЕТОДОМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Д.А. Трофимов^{1*}, канд. техн. наук, А.М. Хорт², д-р техн. наук, И.Д. Симонов-Емельянов²

¹АО «НПО Стеклопластик имени Н.Н. Трофимова» (Московская обл., 141551, г.о. Солнечногорск, пгт. Андреевка, Россия; *e-mail: d.trofimov@npostek.ru)

²МИРЭА — Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова) (Москва, 119571, Россия)

Поступила в редакцию 25.11.2025

Принята после доработки 22.12.2025

Принята к публикации 20.01.2026

DOI: 10.31044/1813-7008-2026-0-4-34-39

В работе представлены результаты исследования методом диэлектрической проницаемости кинетики отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 отвердителем аминного типа ТЭТА, модифицированной Лапроксидами различного строения, функциональности и вязкости.

Показано, что процесс отверждения существенно зависит от содержания и природы Лапроксида. Получены значения ϵ для начальной стадии и кинетической области реакции поликонденсации эпоксидных олигомеров с Лапроксидами, а также после их полного отверждения.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, Лапроксиды, кинетика отверждения, диэлектрическая проницаемость, коэффициент диэлектрической проницаемости.

Для снижения вязкости эпоксидных связующих и остаточных напряжений в качестве активных модификаторов-разбавителей в олигомеры вводят Лапроксиды, которые представляют собой глицидиловые эфиры различного строения [1–4]. Наличие функциональных групп позволяет Лапроксидам встраиваться в трехмерную структуру эпоксидных матриц при ее формировании в процессе отверждения аминными отвердителями [1, 5].

В реакции отверждения эпоксидных олигомеров аминным отвердителем Лапроксиды участвуют как инициаторы отверждения, образуя активные радикалы, которые приводят к образованию новых химических связей, согласно схеме, представленной на рис. 1.

В этом случае введение Лапроксидов в эпоксидные олигомеры (ЭО) формирует более равномерную трехмерную структуру, что

существенно влияет на кинетику процесса отверждения в присутствии аминных отвердителей.

Отверждение эпоксидных олигомеров аминными отвердителями ранее подробно исследовали разными методами в работах [5, 6].

В работе [6] приведены обобщенные данные по кинетике отверждения эпоксидных олигомеров, полученные методом диэлектрической проницаемости. Установлено, что изменение диэлектрической проницаемости в процессе отверждения эпоксидного олигомера наблюдается преимущественно в кинетической области реакции [6] и практически не затрагивает диффузионную область, где подвижность диполей значительно замедляется.

Целью настоящей работы является исследование методом диэлектрической проницаемости кинетики отверждения систем на основе ЭО + аминный отвердитель (АОТ) с ак-

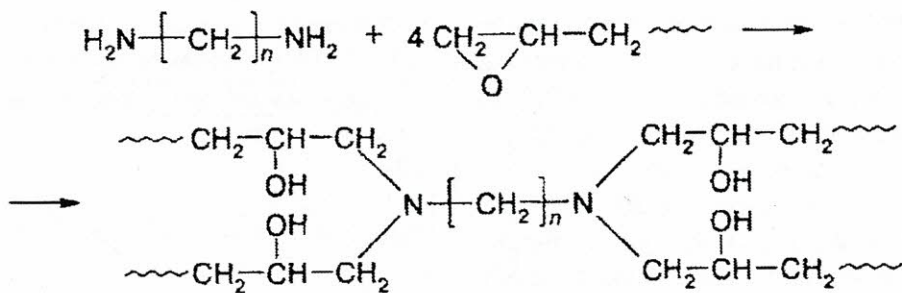


Рис. 1. Схема реакции отверждения эпоксидного олигомера (ЭД-20) аминным отвердителем

тивными разбавителями — Лапроксидами разного химического строения, структуры, функциональности, молекулярной массы (ММ), содержания эпоксидных групп, плотности, вязкости и т.д.

В работе использовали в качестве активных модификаторов-разбавителей эпоксидных связующих — Лапроксиды разных марок: Лапроксид 201Б (Л-201Б), Лапроксид ДЭГ-1 (ДЭГ-1), Лапроксид Э-181 (Э-181) и Лапроксид 703 (Л-703), выпускаемых отечественной промышленностью (НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева, Россия). Лапроксиды выбранных марок различаются по химическому строению, структуре, функциональности, молекулярной массе (ММ), содержанию эпоксидных групп, плотности и вязкости [1—3].

Содержание Лапроксидов во всех эпоксидных связующих было принято равным 15% (мас.) [5]. При расчете количества отвердителя (ТЭТА) учитывали содержание эпоксидных групп не только в ЭО, а также в Лапроксидах разной структуры и функциональности, так как они непосредственно участвуют в процессе химической реакции полимеризации.

Исследование кинетики отверждения ЭО с Лапроксидами проводили на установке и по методике эксперимента, описанных в работе [6].

Для изучения кинетики отверждения эпоксидных связующих в работе [6] впервые была предложена новая методика и установка, позволяющая проводить измерения диэлектрической проницаемости исходных жидких продуктов разной химической природы и строения при различных температурах во времени, а также в процессе отверждения эпоксидных олигомеров аминными соединениями в присутствии модификаторов.

Данная установка позволяет проводить исследования как твердых образцов, так и образцов, находящихся в жидком или гелеобразном состоянии. Измерения диэлектрической проницаемости (ϵ) проводили при $T \approx 20^\circ \text{C}$ и частоте внешнего электрического поля ≤ 500 кГц, при различной напряженности электрического поля, обеспечиваемой прибором Impedancemetter BM 507 (TESLA, Praha), который позволяет определять значения полного сопротивления образца Z и угла задержки ϕ .

Присутствие в Лапроксидах функциональных и эпоксидных групп, способных не только к поляризации под воздействием внешнего электрического поля, но и к созданию свободных заряженных радикалов, приводит к их самостоятельному движению в объеме материала [7]. Такое поведение может существенно влиять на диэлектрические свойства эпоксидных связующих в процессе отверждения, полученных на основе одного и того же олигомера, но с различными марками Лапроксидов (функциональностью). Данные по диэлектрической проницаемости ЭО с Лапроксидами в процессе отверждения в научно-технической литературе отсутствуют.

В результате проведенных экспериментов были получены значения коэффициента диэлектрической проницаемости для исходных компонентов и тройных систем ЭД-20 + ТЭТА + Лапроксид после смешения (табл. 1).

Как следует из данных табл. 1, используемые в работе Лапроксиды характеризуются меньшими значениями ϵ по отношению к ЭД-20 ($\epsilon = 5,1$) и ТЭТА ($\epsilon = 4,6$), которая несколько возрастет с увеличением функциональности от 1 до 3 с 2,2 до 2,7. Максимальное

значение ϵ ($\sim 2,95$) достигается для Лапроксида марки Э-181, в которой присутствует активная группа Cl. Большее значение $\epsilon = 5,1$ для ЭД-20 связано с большим содержанием эпоксидных групп и наличием различных примесей.

С введением в систему ЭД-20 + ТЭТА Лапроксидов разных марок и функциональности наблюдается небольшое увеличение значения ϵ с 4,74 до 5,6 (Лапроксид марки Э-181).

Следует отметить, что данные значений ϵ , представленные в табл. 1, относятся к условиям проведения измерений в начальный момент времени. Особенно это важно для тройных систем, в состав которых входят составляющие с различной функциональностью. При этом значения углов задержки ϕ практически для всех систем в начальный момент времени составляют 75–76 градусов. Такое положение четко указывает на то, что в формировании полной проводимости (полного сопротивления Z) участвуют как активные, так и реактивные составляющие. Возможность существования в данных системах свободных носителей зарядов (электронов или ионов) крайне маловероятна, остается признать, что активную составляющую в проводимости данных систем в переменном поле формируют электронные орбитали, претерпевающие изгиб под действием внешнего переменного электрического поля.

За реактивную составляющую данного процесса, вероятнее всего, отвечают способные к деформациям и вращениям функциональные группы. На такую картину формирования проводимости материалов указывает и тот факт, что по мере уменьшения частоты внешнего поля (а следовательно, и его мощности) значение угла ϕ стремится к 90 градусам, т.е. обеспечивается только реактивной составляющей. Такое поведение сохраняется во всем интервале времени поликонденсации практически для всех систем, вплоть до полной их полимеризации.

В качестве процесса изучения кинетики отверждения систем с Лапроксидами выбрана система ЭД-20 + ТЭТА, которая является практически постоянным элементом исследуемых систем и может служить эталоном для их сравнения.

1. Значения ϵ для исходных компонентов и систем ЭО + ТЭТА + Лапроксид после смешения

Олигомеры и системы	Функциональность, ед.	ϵ
Исходные компоненты		
ЭД-20	2	5,1
ТЭТА	4	4,6
Лапроксид Л-201Б	1	2,2
Лапроксид ДЭГ-1	2	2,25
Лапроксид Л-703	3	2,7
Лапроксид Э-181	2 + 1 (Cl)	2,95
Системы		
ЭД-20 + ТЭТА	—	4,74
ЭД-20 + ТЭТА + Л-201Б	—	5,3
ЭД-20 + ТЭТА + ДЭГ-1	—	5,4
ЭД-20 + ТЭТА + Л-703	—	5,5
ЭД-20 + ТЭТА + Э-181	—	5,6

На рис. 2 представлена зависимость диэлектрической проницаемости для исходной системы ЭД-20 + 10% ТЭТА от времени при температуре 20 °С.

Ранее в работе [8] были получены полные данные о кинетике полимеризации системы ЭД-20 + ТЭТА различными методами и установлены времена индукционного периода, гелеобразования, отверждения в кинетической и диффузионной области реакции, вплоть до полного отверждения.

При введении в систему ЭД-20 + ТЭТА низковязкого подвижного Лапроксида марки 201Б с функциональностью, равной единице, общая диэлектрическая проницаемость системы несколько возрастает, однако временные параметры процесса полимеризации практически сохраняются (рис. 3). С увеличением времени реакции более 6–7 ч значения ϵ для этих двух систем сближаются.

С увеличением функциональности Лапроксида до двух (марка ДЭГ-1) также происходит повышение ϵ системы по отношению к исходной ЭД-20 + ТЭТА (рис. 4).

На зависимостях рис. 3 и 4 можно выделить три характерных участка: участок I (индукционный период) — с небольшим изменением параметра ϵ за время ~ 1 ч; участок II (гелеобразование) — с резким уменьшением ϵ с 5,2 до 3,5 за время от 1,2 до 3 ч и участок III — завершение процесса отверждения за 6–7 ч в кинетической области реакции.

Введение Лапроксида марки Л-703 с наибольшей функциональностью, равной 3, так-

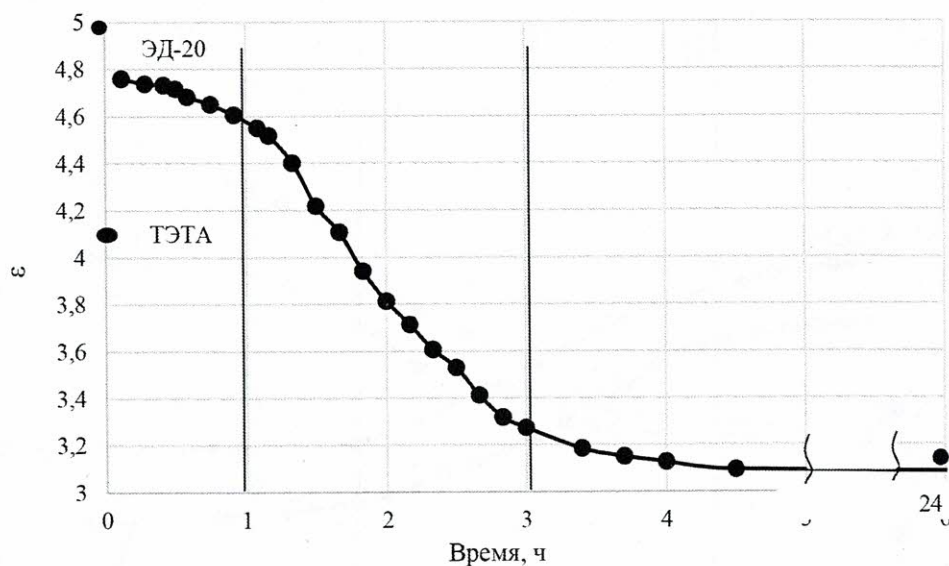


Рис. 2. Зависимость ϵ эпоксидного олигомера ЭД-20 с аминным отвердителем ТЭТА от времени реакции полимеризации при 20 °С

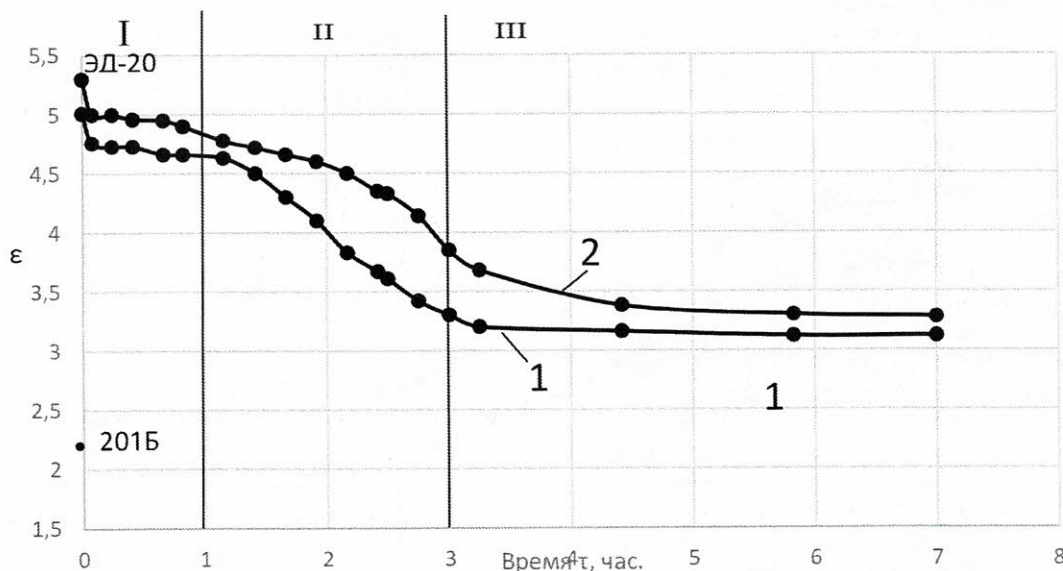


Рис. 3. Зависимость ϵ для системы ЭД-20 + ТЭТА (1) и ЭД-20 + ТЭТА + Л-201Б (2) от времени реакции полимеризации при 20 °С

же приводит к некоторому повышению значения ϵ для системы ЭД-20 + ТЭТА + Л-703 (рис. 5).

На рис. 6 приведена зависимость для системы ЭД-20 + ТЭТА + Э-181, содержащей Лапроксид марки Э-181 с функциональной группой Cl.

На рис. 3—6 представлены зависимости ϵ для всех выбранных тройных систем на основе ЭД-20 + ТЭТА + Лапроксид.

Следует отметить, что для всех систем наблюдается начало процесса полимеризации

при 20 °С примерно через 1 ч после смешения и процесс в кинетической области отверждения практически заканчивается (~на 85%) через 3—4 ч по данным изменения диэлектрической проницаемости.

В табл. 2 приведены значения ϵ для исходных (τ_n), отвержденных в кинетической области реакции ($\tau_{кин}$), и полностью отвержденных (τ_k) всех исследуемых систем в течение 7—8 сут при 20 °С.

При введении Лапроксидов в ЭД-20 + ТЭТА значение конечной ϵ несколько воз-

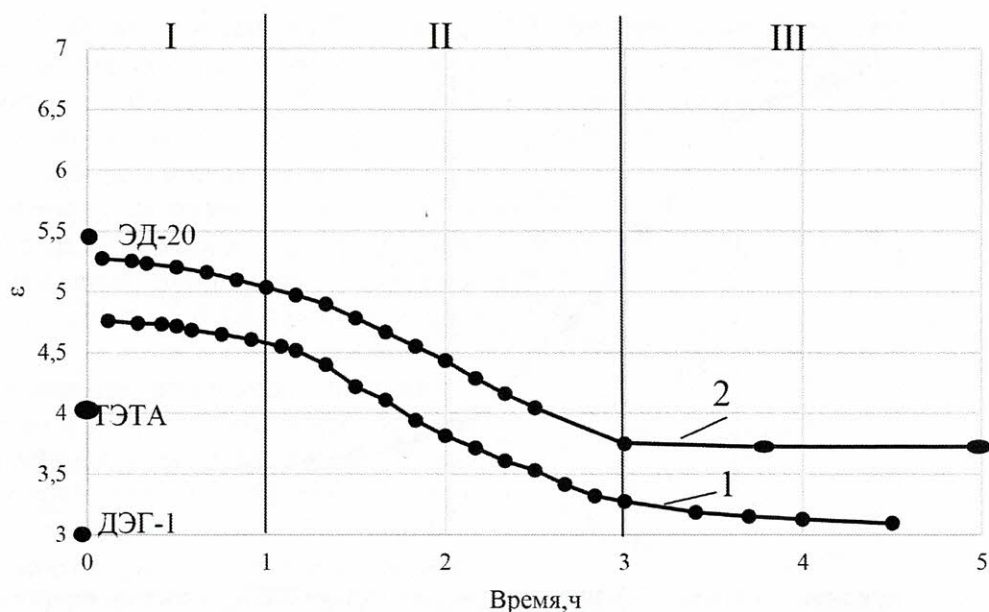


Рис. 4. Зависимость ϵ эпоксидного олигомера ЭД-20 с аминным отвердителем ТЭТА (1) и системы ЭД-20 + ТЭТА + ДЭГ-1 (2) от времени реакции полимеризации при 20 °C

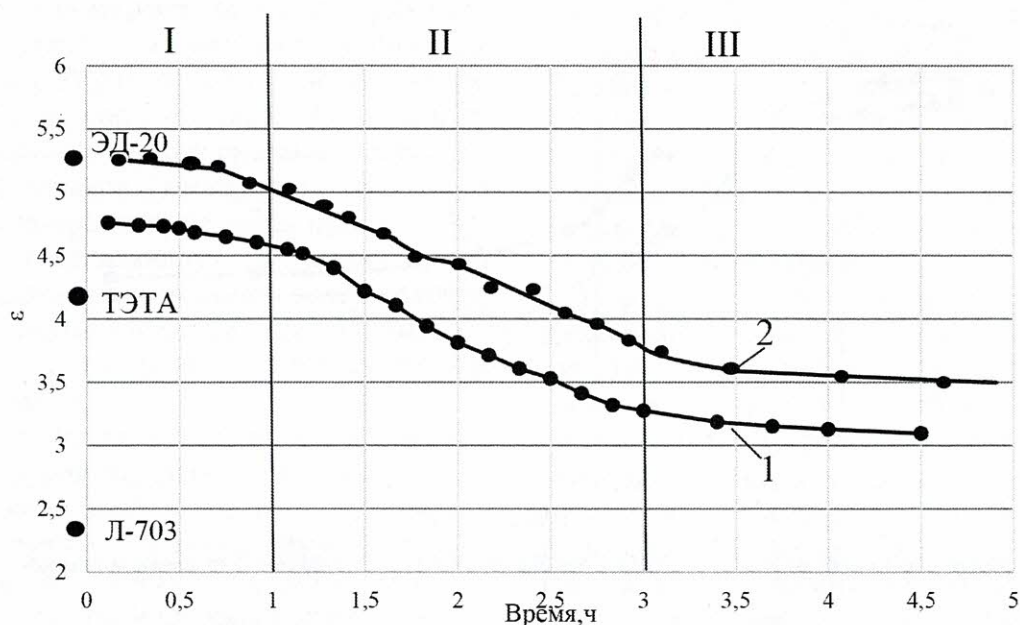


Рис. 5. Зависимость ϵ для системы ЭД-20 + ТЭТА (1) и ЭД-20 + ТЭТА + Л-703 (2) от времени реакции полимеризации при 20 °C

растает (на ~16%), однако это не критично для полимерных матриц, используемых для создания радиопрозрачных композиционных материалов, при этом вязкость связующих снижается в ~10 раз, а остаточные напряжения в ~3–6 раз.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что значения величин ϵ в начальный момент полимеризации для различных эпоксидных систем были примерно одинаковые и близки к значению ϵ для оли-

гомера ЭД-20. Это связано с тем, что количество молекул собственно ЭД-20 является основной составляющей всех исследуемых систем (~75–80%). Некоторые различия для разных систем связаны с присутствием в них Лапроксидов со значениями ϵ , значительно отличающихся от ЭД-20 и ТЭТА.

Следует отметить, что присутствие Лапроксидов в композициях почти не повлияло на область гелеобразования (область II) как во временном интервале, так и в интер-

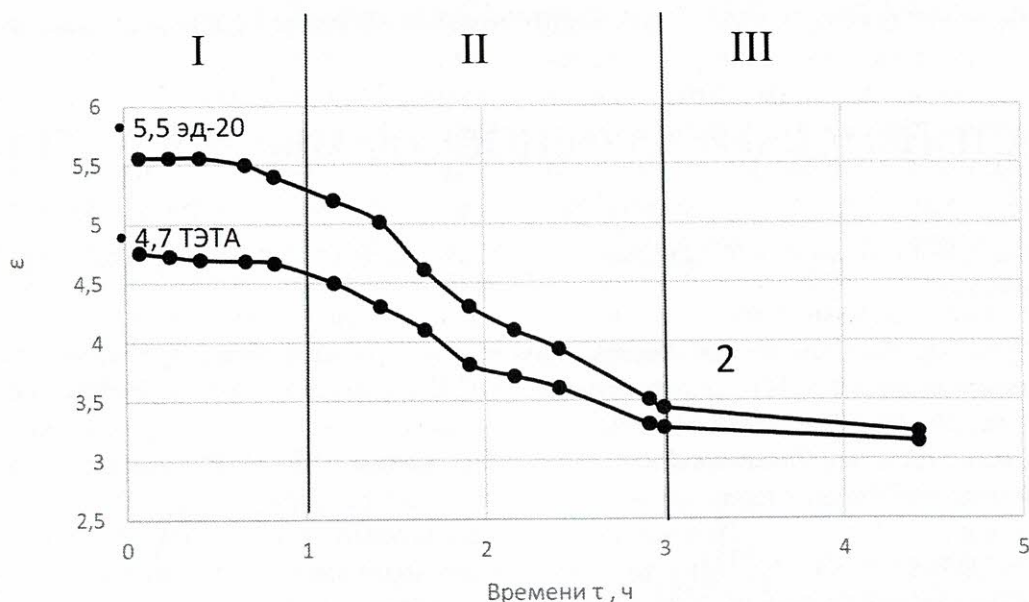


Рис. 6. Зависимость ϵ для системы ЭД-20 + ТЭТА (1) и ЭД-20 + ТЭТА + Э-181 (2) от времени реакции полимеризации при 20 °С

2. Значения ϵ для исходных (τ_n), отвержденных в кинетической области ($\tau_{кин}$) и после завершения процесса полимеризации (τ_c) тройных систем ЭД-20 + ТЭТА + Лапроксид

Системы	ϵ при τ_n	ϵ при $\tau_{кин}$	ϵ при τ_c
ЭД-20 + ТЭТА	5,1	3,3	3,0
ЭД-20 + ТЭТА + Л-201Б	5,4—5,5	3,8	3,28
ЭД-20 + ТЭТА + ДЭГ-1	5,3—5,4	3,75	3,5
ЭД-20 + ТЭТА + Л-703	5,25—5,3	3,75	3,6
ЭД-20 + ТЭТА + Э-181	5,5	3,5	3,21

вале изменения коэффициента диэлектрической релаксации ϵ , изменение которого составляет приблизительно 1,7—1,4 раза.

Полученные полимерные эпоксидные связующие с Лапроксидами с разной функциональностью и вязкостью обладают уникальными технологическими свойствами, а матрицы характеризуются достаточно низкими значениями диэлектрической проницаемости, которые успешно можно использовать для получения композиционных материалов радиотехнического назначения.

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета МИРЭА — Российского технологического университета (Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова). Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители: структура, свойства, химия и топология отверждения. Тель-Авив: Аркадия Пресс, 1995. 370 с.
- Загора А.Г. и др. Методы химической модификации эпоксидных олигомеров (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. № 7 (101). С. 73—85.
- Прудков Е.Н., Кузьмина С.В. Оптимизация составов и исследование свойств модифицированных эпоксидных композитов // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2010. № 4—2. С. 117—124.
- Бабаевский П.Г. Отверждающиеся олигомер-олигомерные и олигомер-полимерные композиции // Пластические массы. 1981. № 4. С. 37—41.
- Братасюк Н.А., Зуев В.В. Кинетика отверждения эпоксиуретановых композиций аминными отвердителями различной природы // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. № 10. С. 1432—1445.
- Хорт А.М., Ездаков Г.И., Симонов-Емельянов И.Д., Апексимов Н.В. Универсальная измерительная ячейка и установка для определения диэлектрических параметров в процессе перехода от жидкого олигомера к твердому полимеру // Пластические массы. 2024. № 4. С. 23—26.
- Иржак В.И. Эпоксидные полимеры и композиты с эпоксидной матрицей: Монография. М.: РАН, 2022. 288 с.
- Симонов-Емельянов И.Д., Ездаков Г.И. Кинетика отверждения эпоксидных олигомеров аминными отвердителями и ее оценка различными методами // Пластические массы. 2024. № 2. С. 3—7. DOI: 10.35164/0554-2901-2024-3-4-3-5.