

## РЕГУЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РАЗМЯГЧЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ИХ СМЕСЕЙ

*А.Н. Трофимов<sup>1</sup>, канд. техн. наук, И.Д. Симонов-Емельянов<sup>2</sup>, д-р техн. наук, Л.В. Плешков<sup>1</sup>, канд. техн. наук, А.Ю. Зарубина<sup>2\*</sup>, канд. техн. наук, Ю.С. Прохорова<sup>1</sup>, Д.А. Трофимов<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>ОАО «НПО Стеклопластик»

(141551, Московская обл., Солнечногорский р-н, пос. Андреевка, стр. 3-А)

<sup>2</sup>Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий, 119571, г. Москва, пр-т Вернадского, д. 86; \*e-mail: zaroubina@yandex.ru)

Статья поступила 29.04.2016

*Исследована возможность снижения температуры размягчения высокомолекулярного твердого эпоксидного олигомера марки ЭД-8 путем создания смесей с низковязкими эпоксидными олигомерами марок DER-332, DER-330, ЭД-22 и ЭД-20. Показано, что регулировать температуру размягчения как эпоксидных олигомеров, так и их смесей можно целенаправленным варьированием молекулярной массы, молекулярно-массового распределения и содержания низкомолекулярной фракции.*

**Ключевые слова:** эпоксидные олигомеры, смеси олигомеров, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, фракционный состав, температура размягчения

**П**родукцию различного назначения можно получать из эпоксидиановых олигомеров (ЭДО) с разными молекулярными массами и температурами размягчения.

Технологии получения различных продуктов и их выпускные формы (клеи, замазки, пластичные полуфабрикаты и изделия с разной деформационной способностью, листовые и пленочные связующие и т.д.) определяются температурой размягчения ( $T_{\text{разм}}$ ) эпоксидных олигомеров.

В работах [1–8] показано, что агрегатное состояние, деформационные характеристики, вязкость, процесс отверждения, время гелеобразования и усадку эпоксидных олигомеров можно регулировать, варьируя средней молекулярной массой ( $MM_{\text{ср}}$ ), молекулярно-массовым распределением (ММР) и содержанием 1-й низкомолекулярной фракции ( $\varphi_{1\text{-й фр}}$ ) эпоксидных олигомеров.

Для получения полуфабрикатов из ЭДО с регулируемой  $T_{\text{разм}}$  и деформационной способностью исследовали влияние  $MM_{\text{ср}}$ , ММР и  $\varphi_{1\text{-й фр}}$  в ЭДО и их смесях.

В качестве объектов исследования были выбраны эпоксидиановые олигомеры с разными  $MM_{\text{ср}}$ , ММР, с различными технологическими и эксплуатационными характеристиками, выпускаемые отечественной промышленностью (марки ЭД-22, ЭД-20, ЭД-8) и фирмой DOW Chemicals (США) (марки DER-332 и DER-330). Основные характеристики исходных эпоксидных олигомеров приведены в табл. 1.

В работах [2, 3] показано, что с помощью распределения по Флори можно рассчитать молекулярные характеристики ( $MM_{\text{ср}}$ , ММР) и создавать двух-, трех- и более компонентные смеси ЭДО с разными фракционными составами и сочетанием исходных компонентов с использованием данных для промышленных марок ЭДО.

В качестве твердого ЭДО выбрали марку ЭД-8 с  $MM_{\text{ср}} = 1257$  г/моль,  $\varphi_{1\text{-й фр}} = 14\%$  (мас.) и температурой размягчения 68–70 °С. Для получения смесей ЭДО с регулируемой  $T_{\text{разм}}$  в состав ЭД-8 вводили разное количество низковязких ЭДО, например марок DER-330 (с  $MM_{\text{ср}} = 364$  г/моль) и ЭД-20 (с  $MM_{\text{ср}} = 403$  г/моль) и вязкостью 10 и 22 Па·с соответственно.

1. Характеристики ЭДО

Марка ЭДО	ММ <sub>ср</sub> , г/моль	Содержание 1-й фракции, % (мас.)	Вязкость, Па·с, при 20 °С	T <sub>разм</sub> , °С [9]	Содержание, % (мас.)				
					эпоксидных групп	гидроксильных групп	летучих веществ, не более	иона хлора, не более	омыляемого хлора, не более
DER-332	342—354	99	3,5—5,5	Жидкий при 20 °С	25,2	—	—	—	—
DER-330	352—370	92	7—10		23,2—24,4	0,1—0,2	—	—	—
ЭД-22	358—390	83	7—12		22,1—23,6	1,0	0,1	0,001	0,2
ЭД-20	390—410	81	12—25		19,9—22,0	1,7	0,2	0,001	0,3
ЭД-8	1150—1260	14	80—90*		8—10	—	0,3	0,003	0,3

\* Вязкость определена при 100 °С.

Для полученных смесей ЭДО определяли T<sub>разм</sub> по ГОСТ 11506—73.

На рис. 1 приведен фракционный состав для жидкого низковязкого олигомера марки DER-330 и твердого марки ЭД-8, который характеризует молекулярно-массовое распределение ЭДО.

В качестве примера на рис. 2 и в табл. 2 приведены данные по молекулярным характеристикам для смеси состава 40% (мас.) DER-330 + 60% (мас.) ЭД-8.

2. Фракционный состав смеси\* 40% (мас.) DER-330 + 60% (мас.) ЭД-8

Номер фракции	Количество мономерных звеньев ЭДО	Массовая доля	ММ
1	0	0,4520	340
2	1	0,1358	624
3	2	0,1008	908
4	3	0,0825	1192
5	4	0,0644	1476
6	5	0,0483	1760
7	6	0,0352	2044

\* ММ<sub>ср</sub> = 900.

Регулирование агрегатного состояния и вязкости ЭДО возможно путем создания смесей ЭДО с разными исходными молекулярными характеристиками. Так, ЭДО и их смеси до ММ<sub>ср</sub> ≈ 950—1000 и содержанием φ<sub>1-й фр</sub> более 60% (мас.) являются жидкими высоковязкими продуктами при 20 °С. С увеличением ММ<sub>ср</sub> и уменьшением φ<sub>1-й фр</sub> (менее 50% (мас.)) вязкость ЭДО возрастает, умень-

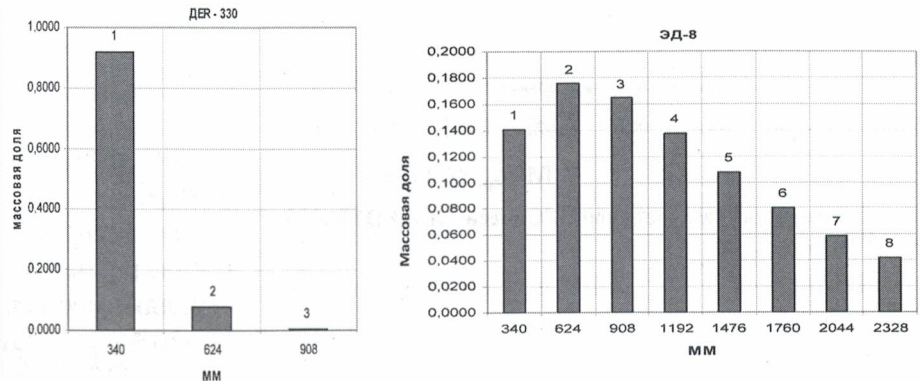


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение олигомеров DER-330 и ЭД-8

шается свободный объем полимера и происходит переход в твердое состояние (рис. 3).

Таким образом, агрегатное состояние и вязкость ЭДО можно целенаправленно регулировать, варьируя ММ<sub>ср</sub> и содержание 1-й низкомолекулярной фракции, что позволяет создавать эпоксидные связующие с заданным комплексом технологических характеристик.

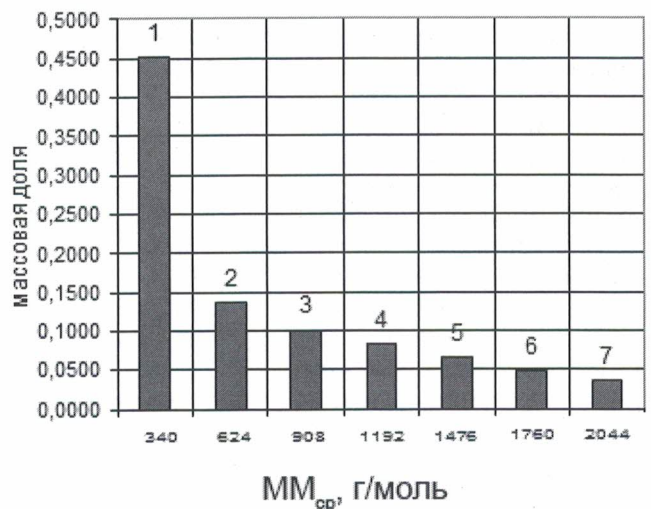


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение смеси 40% (мас.) DER-330 + 60% (мас.) ЭД-8. Цифры у столбиков — номера фракций

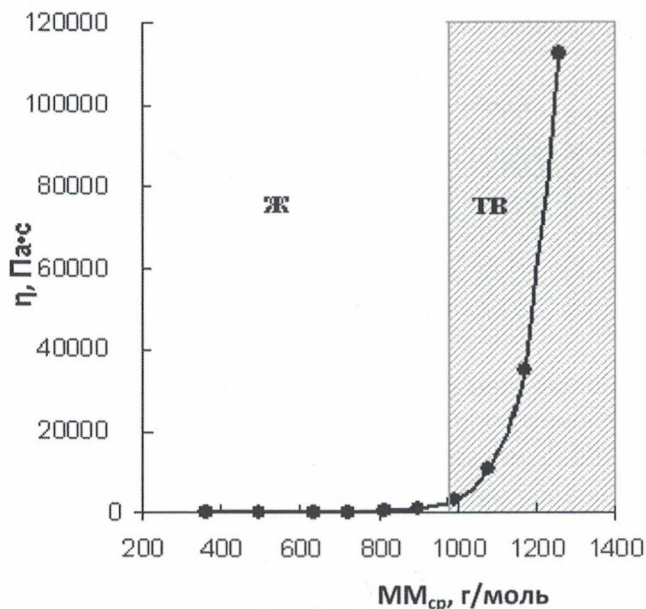


Рис. 3. Зависимость вязкости при 20 °С смеси ЭД-8 + DER-330 от  $MM_{cp}$

На рис. 4 и 5 и в табл. 3 в качестве примера приведены зависимости температуры размягчения смесей ЭД-8 + DER-330 и ЭД-8 + ЭД-20 от содержания низковязких ЭДО и от молекулярных характеристик ( $MM_{cp}$ ,  $\Phi_{1-й\text{ фр}}$ ).

Как видно из рис. 5, температуры размягчения смесей ЭДО при одинаковой  $MM_{cp}$  различаются, что соответствует данным по реологии, реокинетике и усадке [1–8], в которых установлено, что характеристики зависят не только от  $MM_{cp}$ , но и от ММР и содержания 1-й фракции (табл. 3).

Таким образом, варьируя молекулярными характеристиками смесей на основе ЭД-8,

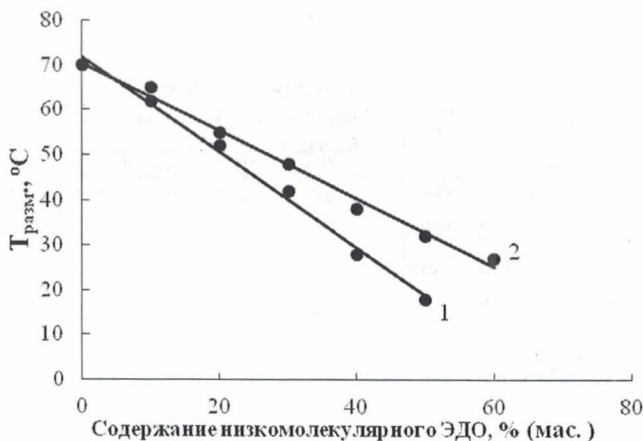


Рис. 4. Зависимость температуры размягчения смесей ЭД-8 + DER-330 (1) и ЭД-8 + ЭД-20 (2) от содержания в них низкомолекулярного ЭДО

можно регулировать  $T_{разм}$  в пределах от ~18 до 70 °С.

Так, технологическая температура размягчения, равная 40–60 °С, достигается, например, для смеси ЭД-8 + DER-330 при введении 20–30% (мас.) DER-330 и достижении  $MM_{cp} \approx 950–1170$  г/моль (см. табл. 3 и рис. 5) или 20–40% (мас.) ЭД-20 и  $MM_{cp} \approx 900–1170$  г/моль, что позволяет получать жесткие или пластичные пленки и листы эпоксидного связующего или наполненных систем (например, сферопластиков с разной деформационной способностью).

На рис. 6 представлена обобщенная зависимость температуры размягчения от молекулярной массы с использованием экспериментальных данных для ЭДО (DER-332, DER-330, ЭД-22, ЭД-20, ЭД-8) и их смесей.

Из обобщенной зависимости температуры размягчения от молекулярной массы ЭДО видно, что до  $MM_{cp} \sim 1300$  г/моль происходит резкое повышение  $T_{разм}$  до ~80 °С, а затем ее увеличение с меньшей скоростью до 100 °С.

Введение в систему ЭДО с регулируемой  $T_{разм}$  полых стеклянных микросфер (ПСМС) и ароматических отвердителей с высокой температурой начала отверждения позволяет получать жесткие или пластичные листо-

3. Значения температуры размягчения и молекулярных характеристик для смесей ЭД-8 + ЭД-20 и ЭД-8 + DER-330

Состав смеси, % (мас.)		$MM_{cp}$ , г/моль	Содержание 1-й фракции, % (мас.)	$T_{разм}$ , °С	$MM_{cp}$ , г/моль	Содержание 1-й фракции, % (мас.)	$T_{разм}$ , °С
ЭД-8	ЭДО						
		DER-330			ЭД-20		
100	0	1257	14	70	1257	14	70
90	10	1168	22	62	1172	21	65
80	20	1079	30	52	1086	27	55
70	30	989	37	42	1001	34	48
60	40	900	45	28	916	41	38
50	50	811	53	18	830	48	32
40	60	722	61	Ж	745	54	27
30	70	632	69	»	659	61	Ж
20	80	543	76	»	574	68	»
10	90	454	84	»	489	74	»
0	100	364	92	»	403	81	»

вые сферопластики и препреги с большим временем жизни при 20–40 °С.

Таким образом, установлено, что регулировать  $T_{\text{разм}}$  можно целенаправленным варьированием  $MM_{\text{ср}}$  и ММР ЭДО и их смесей путем введения в твердые ЭДО низкомолекулярных олигомеров и создавать эпоксидные полуфабрикаты (пленки, листы и др.) и сферопластики, которые можно перерабатывать различными методами: прессованием, контактным формованием на поверхности любой конфигурации и т.д.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Симонов-Емельянов И.Д., Суриков П.В., Зарубина А.Ю. и др. Обобщенные зависимости влияния молекулярных характеристик и гетерогенности структуры эпоксидных олигомеров и их смесей на вязкостные и реокинетические свойства // Пластические массы. 2010. № 11. С. 14–20.
2. Суриков П.В., Трофимов А.Н., Кохан Е.И. и др. Влияние молекулярных характеристик эпоксидных олигомеров и их смесей на реологические свойства // Пластические массы. 2009. № 9. С. 3–7.
3. Суриков П.В., Трофимов А.Н., Кохан Е.И. и др. Влияние молекулярной массы и молекулярно-массового распределения на реологические свойства эпоксидных олигомеров // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 5. С. 87–90.
4. Симонов-Емельянов И.Д., Аликсимова Н.В., Трофимов А.Н. и др. Влияние молекулярных характеристик и начальной структурной неоднородности эпоксидных олигомеров на кинетику усадки при отверждении // Пластические массы. 2010. № 12. С. 13–17.
5. Симонов-Емельянов И.Д., Аликсимова Н.В., Трофимов А.Н. и др. Влияние молекулярной массы диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок на кинетику усадки при отверждении // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 4. С. 89–92.
6. Симонов-Емельянов И.Д., Зарубина А.Ю., Трофимов А.Н. и др. Особенности реокинетики процесса отверждения диановых эпоксидных олигомеров

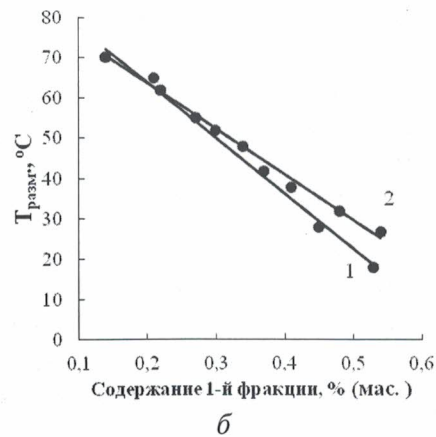
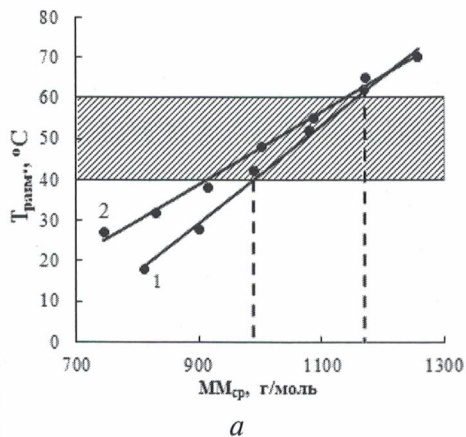


Рис. 5. Зависимость температуры размягчения смесей ЭД-8 + DER-330 (1) и ЭД-8 + ЭД-20 (2) от  $MM_{\text{ср}}$  (а) и от содержания 1-й фракции (б)

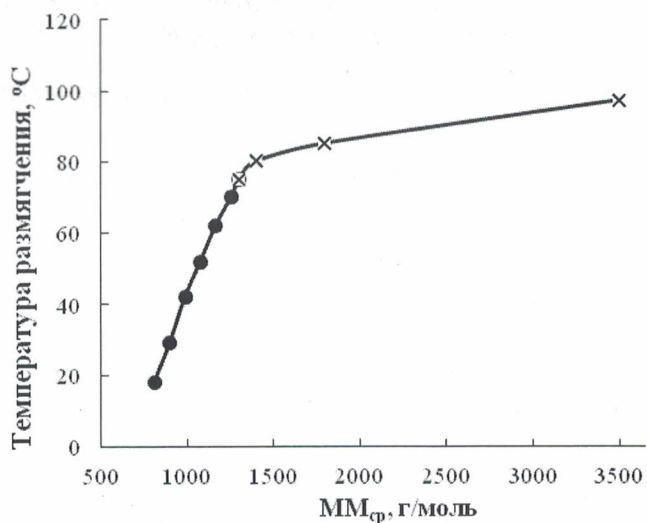


Рис. 6. Обобщенная зависимость температуры размягчения от молекулярной массы эпоксидных олигомеров и их смесей. Маркером  $\times$  обозначены данные работы [9]

промышленных марок аминным отвердителем // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 3. С. 102–107.

7. Симонов-Емельянов И.Д., Суриков П.В., Трофимов А.Н. и др. Олигомерные эпоксидные связующие с регулируемыми молекулярными характеристиками: реокинетика отверждения // Клеи. Герметики. Технологии. 2012. № 11. С. 7–13.
8. Симонов-Емельянов И.Д., Суриков П.В., Трофимов А.Н. и др. Олигомерные эпоксидные связующие с регулируемыми молекулярными характеристиками: усадка при отверждении // Клеи. Герметики. Технологии. 2012. № 12. С. 6–10.
9. Сорокин М.Ф., Кочнова З.А., Шодэ Л.Г. Химия и технология пленкообразующих веществ: Учебник для вузов. М.: Химия, 1989. 480 с.