

УДК 678.686:677.017.68

ОБОБЩЕННЫЕ ПАРАМЕТРЫ СТРУКТУРЫ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С ИНАКТИВНЫМ РАСТВОРИТЕЛЕМ

И.Д. Симонов-Емельянов¹, д-р техн. наук, А.Н. Трофимов², канд. техн. наук, В.И. Соколов², А.Ю. Зарубина¹, канд. техн. наук, С.И. Шалгунов², А.В. Синегаява¹, Д.А. Трофимов¹

¹Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова) (119571, г. Москва, пр-т Вернадского, д. 86; e-mail: simonov@mitht.ru)

²АО «НПО Стеклопластик» (141551, Московская обл., Солнечногорский р-н, пос. Андреевка, стр. 3-А)

Статья поступила 24.12.2017

Исследованы реологические свойства дисперсий на основе эпоксидных олигомеров с разным содержанием полых стеклянных микросфер и инактивного растворителя (этиловый спирт + ацетон). Установлена связь между параметрами решетки — координационным числом Z (число касаний сфер в объеме), обобщенными параметрами структуры (a_{cp}/d и Θ) дисперсий и их реологическими свойствами, методами переработки таких композиций.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, полые стеклянные микросферы, сферопластик, дисперсии, инактивный растворитель, параметры структуры, вязкость

В данной работе рассматриваются вопросы структурообразования в эпоксидных дисперсиях с разным содержанием дисперсной фазы и инактивного растворителя, описываются структуры в терминах обобщенных параметров и прослеживается их связь с реологическими свойствами дисперсно-наполненных полимерных систем.

В качестве дисперсионной среды использовали:

- импортный олигомер марки DER-330 (фирма Dow Chemical, США) с молекулярной массой 352—370 г/моль, эпоксидным числом 23,2—24,4%, вязкостью 7—10 Па·с при 25 °С и плотностью 1160 кг/м³;
- отечественный эпоксидный олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 1087—84) с молекулярной массой 390—430 г/моль, эпоксидным числом 20,0—22,5%, вязкостью 12—25 Па·с при 25 °С и плотностью 1166 кг/м³.

Как показано в работе [1], эти эпоксидные олигомеры существенно различаются по молекулярной и гетерогенной организации структур.

В качестве наполнителя были выбраны полые стеклянные микросферы (ПСМС) марки МС-ВП-А9 (5) (ТУ 6-48-91—92) со сред-

ним диаметром частиц ~52 мкм, удельной поверхностью 0,042 м²/г, насыпной плотностью 0,23 г/см³, истинной плотностью 0,40 г/см³ и плотностью оболочки из стекла 2,4 г/см³.

Упаковку частиц ПСМС определяли по известной методике, и коэффициент максимальной упаковки ϕ_m (максимальная доля наполнителя) составил ~0,62 об. д.

В качестве инактивного растворителя (Р) была выбрана смесь ацетона с этиловым спиртом в соотношении 1:1 с плотностью раствора 0,790 г/см³ и вязкостью 0,76 мПа·с.

Для изучения влияния наполнителя и растворителя на реологические свойства эпоксидного олигомера (ЭО) был выбран метод ротационной вискозиметрии. Исследования проводили на вискозиметре Brookfield DVII+PRO (фирма TA Instruments, США), относящемся к группе цилиндр—цилиндр и предназначенном для измерения вязкости ньютоновских, неньютоновских и жидких дисперсий (по ГОСТ 25271—93) при постоянных скоростях сдвига и температуре 25 °С.

Реологические свойства смесей эпоксидных олигомеров марок DER-330 и ЭД-20 с инактивным растворителем при разных его концентрациях (ϕ_p) приведены на рис. 1.

Вязкость систем DER-330 + Р и ЭД-20 + Р с увеличением концентрации растворителя закономерно снижается. Наиболее резкое снижение вязкости (в ~15—20 раз) для разных систем наблюдается при введении растворителя до ~30% об. Вязкость для систем DER-330 + 30% об. Р и ЭД-20 + 30% об. Р составляет 0,43 и 0,76 Па·с соответственно. При увеличении содержания растворителя с 30 до 80% об. вязкость эпоксидных систем снижается с 0,43 до 0,04 Па·с для DER-330 и с 0,76 до 0,06 Па·с для ЭД-20.

Для описания реологических свойств смесей полимеров используют формулу логарифмической аддитивности:

$$\ln \eta_{см} = \varphi_1 \ln \eta_1 + \varphi_2 \ln \eta_2,$$

где $\eta_{см}$, η_1 , η_2 — вязкости смеси ЭО + Р, ЭО и Р соответственно; φ_1 , φ_2 — содержание исходных компонентов в смеси, об. д.

На рис. 2 приведены зависимости $\ln \eta_{см}$ от состава смеси эпоксидных олигомеров с инактивным растворителем. Как видно из рис. 2, поведение систем эпоксидный олигомер—растворитель хорошо подчиняется правилу смесей. Таким образом, для создания низковязких связующих на основе эпоксидных олигомеров следует вводить инактивные растворители в количествах не более 30% об., что позволяет получать эпоксидные связующие с низкой вязкостью, достаточной для получения высокотехнологичных связующих заливочных компаундов, клеев, герметиков, тонких покрытий и т.д.

При введении в ЭО дисперсных наполнителей формируется дисперсно-наполненная структура полимерных дисперсий. В зависимости от исходных компонентов, состава и параметров структуры дисперсии на основе эпоксидных олигомеров вязкость дисперсий возрастает с увеличением дисперсной фазы, что существенно снижает их текучесть и ограничивает возможность переработки тем или иным методом и получение тонкостенных и длинномерных изделий.

Для прогнозирования свойств дисперсно-наполненных полимерных дисперсий и композиционных материалов (ДНПКМ) были предложены обобщенные параметры структуры, которые позволяют установить их связь с технологическими и эксплуатационными характеристиками, а также определить метод их переработки [2]. Дисперсно-наполненная структура полимерных дисперсий и композиционных материалов, в частности сферопластиков, как показано в [2], адекватно описывается с помощью модельных представлений в рамках обобщенных параметров с учетом построения решеток и упаковки дисперсных частиц в объеме.

Наполненные эпоксидные дисперсии получали смешением олигомеров с разным количеством ПСМС, которое составляло, об. д.: 0,07; 0,16; 0,25; 0,35; 0,45; 0,50 и 0,60. Согласно классификации ДНПКМ такие материалы

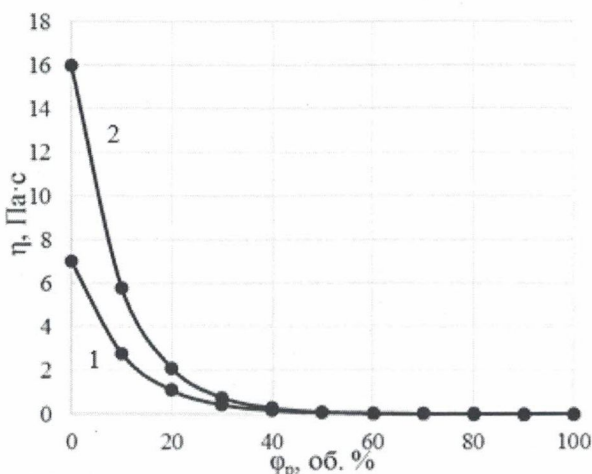


Рис. 1. Зависимость вязкости смесей DER-330 + Р (1) и ЭД-20 + Р (2) от содержания инактивного растворителя Р

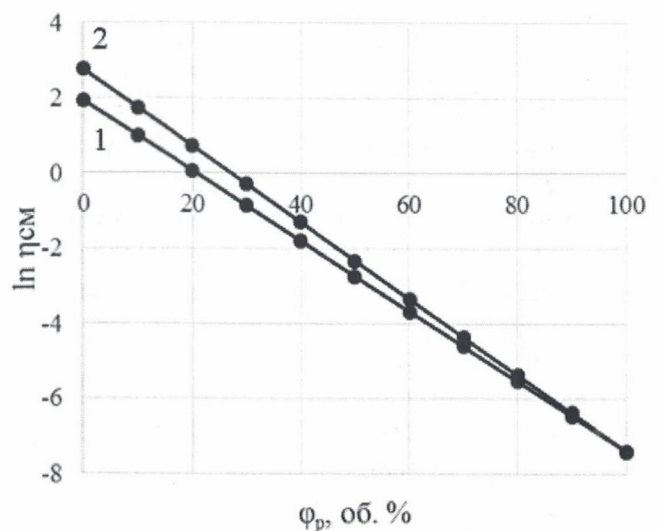


Рис. 2. Зависимость логарифма вязкости смесей DER-330 + Р (1) и ЭД-20 + Р (2) от содержания инактивного растворителя Р

относятся к разным типам материалов [3]. Обобщенный параметр структуры Θ (часть полимерной фазы, которая раздвигает частицы наполнителя в объеме системы на расстояние a_{cp}) для эпоксидных дисперсий и ДНПКМ на основе ЭО + ПСМС и (ЭО + Р) + ПСМС рассчитывали по формуле: $\Theta = (\varphi_m - \varphi_n) / \varphi_n$ [3].

На рис. 3 приведены зависимости обобщенных параметров a_{cp}/d и Θ структуры наполненных эпоксидных дисперсий и ДНПКМ от координационного числа решетки Z (число касаний сфер в объеме): с увеличением Z значения a_{cp}/d и Θ уменьшаются. На представленных зависимостях $a_{cp}/d = f(Z)$ можно выделить три характерные области: 1-я область — $Z = 1-2$ — резкое уменьшение параметра a_{cp}/d ; 2-я область — $Z = 2-4$ — переходная область и 3-я область — $Z = 4-7$ — линейный характер зависимости.

Зависимости обобщенных параметров $a_{cp}/d = f(Z)$ и $\Theta = f(Z)$ представляют собой корреляционные зависимости, которые были использованы для классификации ДНПКМ по структурному принципу на основе положений теории решеток. По параметру решетки Z и обобщенным параметрам структуры a_{cp}/d и Θ была проведена классификация дисперсных систем (сферопластиков) на основе ЭО + ПСМС и (ЭО + Р) + ПСМС по структурному принципу [3]:

- разбавленные (РС) — $Z \rightarrow 1 \rightarrow 1,0 \geq \Theta \geq 0,90$ об. д.;
- низконаполненные (ННС) — $Z \rightarrow 1-2 \rightarrow 0,90 \geq \Theta \geq 0,75$ об. д.;
- средненаполненные (СНС) — $Z \rightarrow 2-3 \rightarrow 0,75 > \Theta \geq 0,20$ об. д.:
 - ✓ группа СНС-1 — $Z \rightarrow 3-4 \rightarrow 0,75 > \Theta > 0,45$ об. д. (до предела текучести $\tau_{пр}$);
 - ✓ группа СНС-2 — $Z \rightarrow 4-5 \rightarrow 0,45 > \Theta > 0,20$ об. д. (с пределом текучести);
- высоконаполненные (ВНС) — $Z \rightarrow 5-6 \rightarrow 0,20 \geq \Theta \geq 0,0$ об. д.;
- сверхвысоконаполненные (СВНС) — $Z \rightarrow 7 \rightarrow \Theta < 0,0$ об. д. и $\varphi_n > \varphi_m$.

Реологические свойства и другие характеристики дисперсно-наполненных систем, как показано в [3], определяются обобщенным параметром Θ (a_{cp}/d), который связан с координационным числом Z решетки и содержанием дисперсной фазы (в дисперсии и ДНПКМ).

При $\Theta \geq 0,75$ об. д. (Z изменяется от 1 до 2) разбавленные и низконаполненные дисперсии и ДНПКМ согласно структурной классификации хорошо перерабатываются, так как частицы дисперсного наполнителя при этих концентрациях находятся еще на достаточно большом расстоянии друг от друга и не образуют в объеме квазинепрерывную жесткую структуру из частиц наполнителя, которые разделяют непрерывные полимерные прослойки (параметр Θ) в объеме дисперсии.

При $0,75 \geq \Theta \geq 0,45$ об. д. (Z изменяется от 2 до 4) в средненаполненных дисперсиях и ДНПКМ сохраняется непрерывная в трех направлениях полимерная прослойка, разделяющая твердые частицы наполнителя, которые постепенно начинают формировать в объеме жесткий каркас (квазинепрерывную структуру).

При $Z = 4$ и $\Theta \approx 0,45$ об. д. у всех дисперсно-наполненных систем формируется жесткий квазинепрерывный каркас из частиц наполнителя, у дисперсий появляется предел текучести, что снижает текучесть и вызывает определенные трудности и ограничения в процессах переработки, а режим течения от объемного деформирования переходит к режиму пробкового (стержневого) течения (деформирования).

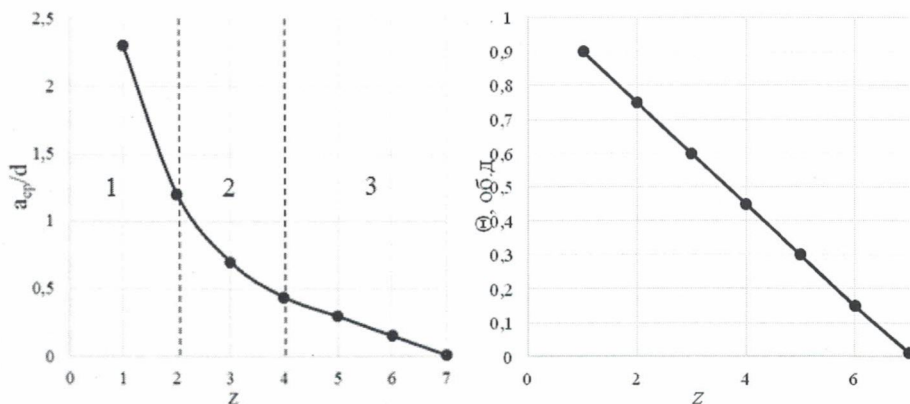


Рис. 3. Зависимость обобщенных параметров a_{cp}/d и Θ структуры ДНПКМ от координационного числа Z

При $0,45 > \Theta > 0,0$ об. д. ($Z = 4-6$) наполнитель совершенствует сформированный квазинепрерывный каркас в условиях сдвиговых деформаций и наблюдается самоорганизация структуры с увеличением упаковки от 0,64 до 0,68 об. д.

При $\Theta = 0,0$ об. д. ($Z = 7$) и $\varphi_n = \varphi_m$ достигается предельный случай наполнения полимера и получение монолитного ДНПКМ.

При $\Theta < 0,0$ об. д. и $\varphi_n > \varphi_m$ ДНПКМ становятся пористыми, нарушается их монолитность и они перерабатываются в изделия в основном методами прессования и спекания.

В [3] показано, что выбор метода переработки дисперсно-наполненных дисперсий и ДНПКМ в изделия существенно зависит от параметров структуры, значения координационного числа Z решетки и обобщенного параметра Θ , которые, в свою очередь, зависят от содержания и упаковки дисперсной фазы.

Таким образом, определяя параметры решетки по Z , структуру дисперсий и ДНПКМ — по значению Z и зависимости $\Theta (a_{cp}/d) = f(Z)$, находят соответствующее значение обобщенного параметра $\Theta (a_{cp}/d)$. Далее, при известном значении параметра φ_m для дисперсного наполнителя, рассчитывают содержание твердого наполнителя (φ_n) с диаметром частиц не менее 5–10 мкм из упрощенной формулы $\Theta = (\varphi_m - \varphi_n)/\varphi_m$.

Согласно расчетным данным для исследований были выбраны наполненные эпоксидные дисперсии, относящиеся к разным груп-

пам дисперсно-наполненных систем, с содержанием дисперсной фазы, отвечающим характерным значениям Z и параметра Θ 0,90; 0,75; 0,60; 0,45; 0,20; 0,16 и 0,0 об. д., которым соответствуют следующие значения содержания ПСМС при $\varphi_m = 0,64$ об. д.: 0,07; 0,16; 0,25; 0,35 и 0,45; 0,50 и 0,60 об. д.

На рис. 4 приведены зависимости относительной вязкости $\eta_{отн}$ ($\eta_{отн} = \eta_i/n_0$) дисперсий DER-330 + ПСМС и ЭД-20 + ПСМС от содержания дисперсной фазы и обобщенного параметра Θ . Как следует из рис. 4, вязкость эпоксидных дисперсий с введением наполнителя возрастает. Вязкость эпоксидных разбавленных дисперсий в области до $Z = 1$ и $\Theta \geq 0,90$ об. д. хорошо описывается уравнением Эйнштейна. Уравнение Муни хорошо описывает зависимость до значений $Z = 4$, $\Theta = 0,45$ об. д. и содержания ПСМС, равного 0,35 об. д., при $\varphi_m = 0,62$ об. д., так как в нем учитываются форма, упаковка и содержание дисперсных частиц.

Отличие в поведении дисперсных систем от уравнения Муни связано с формированием квазинепрерывного каркаса из частиц ПСМС в объеме ЭО и появлением у системы предела текучести.

Для снижения вязкости эпоксидных олигомеров, равномерного распределения связующего по наполнителю, обеспечения хорошего смачивания наполнителя для создания низковязких дисперсий в состав связующего вводят активные разбавители и инактивные растворители [4, 5], что приводит к увеличению доли связующего и уменьшению доли наполнителя, изменяя тем самым обобщенные параметры структуры дисперсии.

Таким образом, вводя разное количество растворителя, можно высоконаполненную дисперсную систему перевести в средне-, низко- и, наконец, в разбавленную дисперсию со снижением ее вязкости.

Для изучения влияния инактивного растворителя на структурообразование и реологические свойства наполненных эпоксидных систем ЭО + ПСМС + Р проводили расчеты составов и определяли содержание растворителя в системе ЭО + ПСМС. Содержание полых стеклянных микросфер в системе ЭО +

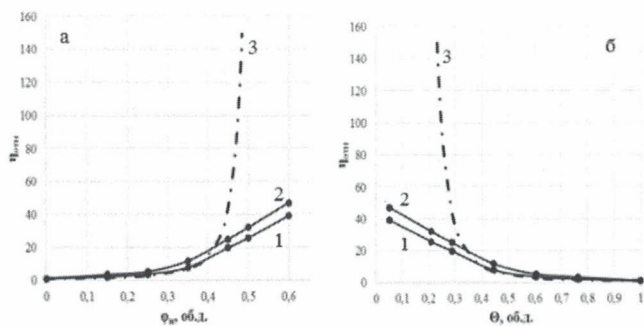


Рис. 4. Зависимость относительной вязкости систем DER-330 + ПСМС (1) и ЭД-20 + ПСМС (2) от содержания наполнителя ПСМС (а) и от обобщенного параметра Θ (б). 1, 2 — экспериментальные данные; 3 — данные, рассчитанные по уравнению Муни

ПСМС варьировали согласно расчетам, отражающим классификацию дисперсных систем по структурному принципу (0,07; 0,16; 0,25; 0,35; 0,45; 0,50 и 0,60 об. д.).

На рис. 5 приведены обобщенные кривые по влиянию инактивного растворителя на вязкость дисперсно-наполненных систем ЭО + ПСМС. Вязкость средне- и высоконаполненных систем на основе олигомеров DER-330 и ЭД-20 с увеличением концентрации растворителя существенно снижается. Наиболее резкое снижение вязкости наблюдается при введении растворителя до ~ 30% об.: вязкость для систем DER-330 + 0,60 об. д. ПСМС и DER-330 + 0,25 об. д. ПСМС составляет 35 Па·с и 2 Па·с соответственно; для систем ЭД-20 + 0,60 об. д. ПСМС и ЭД-20 + 0,25 об. д. ПСМС — 52 и 5 Па·с соответственно.

Аналогичные зависимости были получены на примере эпоксидных смесей различного состава и различных параметров молекулярной и гетерогенной организации структур, содержащих разные количества ПСМС и растворителя [1].

Таким образом, для всего диапазона дисперсных систем ЭО + ПСМС — от разбавленных до высоконаполненных (от 0,07 до 0,60 об. д.) — были получены зависимости вязкости от содержания растворителя, что позволяет регулировать вязкостные характеристики систем (от 0,04 до 330 Па·с) во всем интервале структурных изменений согласно их классификации по структурному принципу [3] и использовать для формования изделий разные методы переработки (заливку, литье, литье под давлением, центробежное формование, экструзию, прессование, спекание и т.д.).

Однако такая интерпретация экспериментальных данных не позволяет судить о структурной перестройке и описать дисперсно-наполненную систему с инактивным растворителем в обобщенных параметрах структуры (Θ и a_{cp}/d). Для изучения влияния наполнителя на реологические свойства эпоксидных дисперсных систем с растворителем проводили расчеты составов и определяли

содержание наполнителя ПСМС на систему ЭО + Р. В этом случае полимерное связующее было представлено как ЭО + Р, что позволяло рассматривать структуру дисперсий в обобщенных параметрах и проводить их классификацию по структурному принципу.

Полученные выше данные для всех исследованных дисперсно-наполненных эпоксидных систем разных типов структур были пересчитаны, а зависимости были представлены в новых координатах: $\eta = f(\varphi_n)$ и $\eta = f(\Theta)$.

Аналогичные зависимости были получены на эпоксидном олигомере DER-330 и его смесях с различными параметрами молекулярной и гетерогенной организации структур. На рис. 6 в обобщенном виде представлены зависимости вязкости систем DER-330 + Р + ПСМС и (ЭД-20 + Р) + ПСМС от содержания ПСМС и обобщенного параметра Θ при разном содержании инактивного растворителя.

С увеличением содержания дисперсного наполнителя и уменьшением Θ вязкость эпоксидных систем с инактивным растворителем возрастает. Однако высоконаполненную систему ЭО + 0,60 об. д. ПСМС ($0,0 \leq \Theta \leq 0,20$ об. д.) можно перевести при добавлении: ~10% об. инактивного растворителя — в средненаполненную с параметром $0,20 \leq \Theta \leq 0,45$ об. д. (с пределом текучести); ~30% об. инактивного растворителя — в систему с параметром $0,45 \leq \Theta \leq 0,75$ об. д. (до предела текучести); ~48% об. инактивного растворителя — в низконаполненную с $0,75 \leq \Theta \leq 0,90$

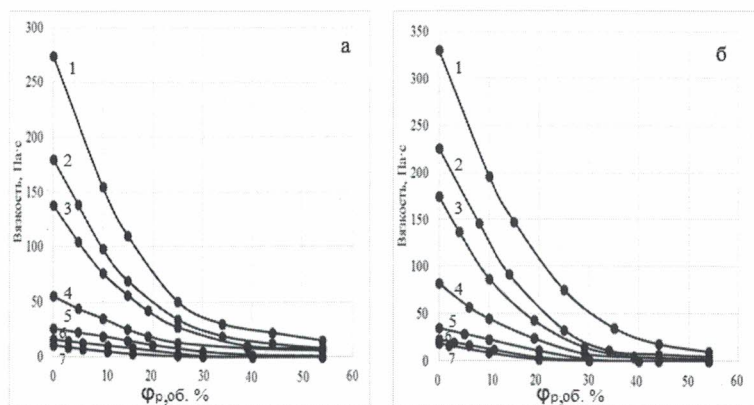


Рис. 5. Зависимость вязкости систем DER-330 + ПСМС) + Р (а) и ЭД-20 + ПСМС + Р (б) от содержания растворителя Р при различном содержании ПСМС, об. д.: 1 — 0,60; 2 — 0,50; 3 — 0,45; 4 — 0,35; 5 — 0,25; 6 — 0,16; 7 — 0,07

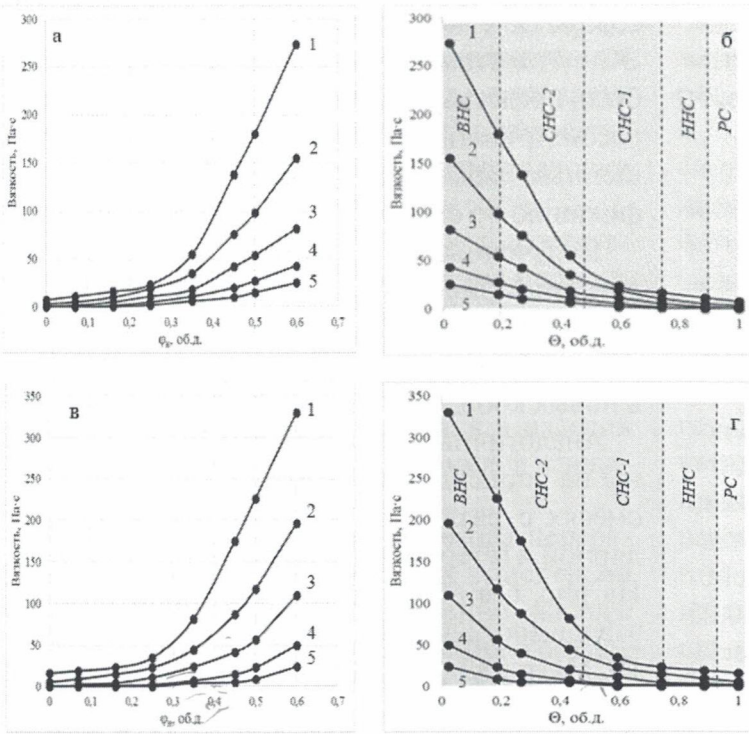


Рис. 6. Обобщенные зависимости вязкости систем DER-330 + P + ПСМС (а, б) и ЭД-20 + P + ПСМС (в, г) от содержания ПСМС (а, в) и обобщенного параметра Θ (б, г) при разном содержании растворителя (φ_p), % об.: 1 – 0,0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40

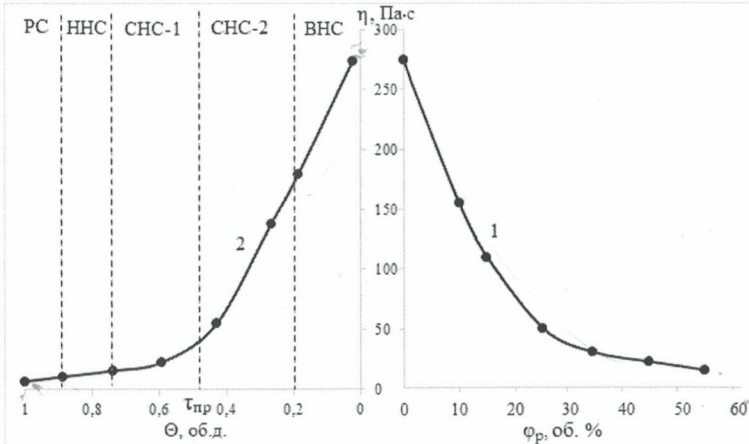


Рис. 7. Зависимость вязкости эпоксидных дисперсных систем при разбавлении высоконаполненной композиции, содержащей 0,60 об. д. наполнителя, от содержания инактивного растворителя (φ_p) (1) и обобщенного параметра Θ (2)

об. д.; ~55% об. инактивного растворителя — в разбавленную систему с $0,90 \leq \Theta \leq 0,99$ об. д.

Для кривых, построенных в обобщенных координатах (от параметра Θ), при $\Theta = 0,45$ об. д. для всех содержаний растворителя наблюдается появление предела текучести, а вязкость быстро нарастает, и чем меньше содержание инактивного растворителя, тем больше скорость возрастания вязкости.

По полученным результатам можно предложить номограмму, объединив зависимости вязкости дисперсных систем от содержания инактивного растворителя (φ_p) и обобщенного параметра Θ (рис. 7). Как видно из приведенных кривых, параметры дисперсной структуры и вязкость можно регулировать путем введения в дисперсно-наполненные системы разного количества инактивных растворителей. Введение инактивных растворителей приводит как к изменению структуры дисперсии, увеличению Θ от 0,0 до 0,99 об. д. (см. рис. 7, кривая 2), так и к снижению в ~10 и более раз вязкости дисперсий на основе эпоксидных олигомеров, что улучшает их текучесть и позволяет получать тонкостенные (до ~1 мм) изделия из сферопластиков.

Содержание вводимого для снижения вязкости инактивного растворителя в эпоксидной дисперсии практически не должно превышать 30% об. Однако следует учитывать, что для всех дисперсно-наполненных систем (дисперсий и ДНПКМ) при $\Theta \leq 0,45$ об. д. в их объеме формируется квазинепрерывный каркас из жестких частиц дисперсного наполнителя и появляется предел текучести, а вязкость резко возрастает, что ухудшает перерабатываемость, но улучшает устойчивость изделий при формовании.

Структура и реологические свойства эпоксидных дисперсий с разными параметрами структуры, разным содержанием наполнителя и инактивного растворителя хорошо описываются в рамках решетчатой модели и обобщенных параметров дисперсно-наполненных систем (a_{cp}/d и Θ). Это позволяет уже на предварительных стадиях технологического процесса проектировать структуру, составы полимерных композиций с инактивным растворителем и регулировать их реологические характеристики и выбирать методы переработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Симонов-Емельянов И.Д., Суриков П.В., Трофимов А.Н., Кандырин Л.Б., Зарубина А.Ю., Алексимов Н.В.** Олигомерные эпоксидные связующие с регулируемыми молекулярными характеристиками: реокинетика отверждения // Клеи. Герметики. Технологии. 2012. № 11. С. 7–13.
2. **Трофимов А.Н., Зарубина А.Ю., Симонов-Емельянов И.Д.** Структура, обобщенные параметры и реологические свойства эпоксидных сферопластиков // Пластические массы. 2014. № 11, 12. С. 3–8.
3. **Симонов-Емельянов И.Д.** Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства
- ва композиционных материалов // Пластические массы. 2015. № 9, 10. С. 29–36.
4. **Зарубина А.Ю., Кожевников В.С., Трофимов А.Н., Павлова Т.М., Симонов-Емельянов И.Д.** Влияние активного разбавителя на реокинетика теплостойкого связующего на основе полифункционального эпоксидного олигомера // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2013. Т. 8. № 4. С. 99–102.
5. **Симонов-Емельянов И.Д., Алексимов Н.В., Трофимов А.Н., Прохорова Ю.С.** Влияние разбавителей на кинетику объемной усадки и напряжений при отверждении эпоксидиановых олигомеров // Тонкие химические технологии. 2016. № 6. С. 103–107.

EURADH

CLBA 2018

12th European Adhesion Conference and
4th Luso-Brazilian conference on Adhesion and Adhesives

5-7 SEPTEMBER 2018

CONGRESS CENTRE OF INSTITUTO SUPERIOR
TÉCNICO (IST) - UNIVERSITY OF LISBON, PORTUGAL

Совместная конференция **EURADH 2018** и **CLBA 2018** состоится в Лиссабоне в Конгресс-центре Института Высшего искусства (IST) — Лиссабонском университете, Португалия.

Конференция охватывает все аспекты науки и технологии адгезии и адгезивов, в том числе:

- *Адгезия в морской среде*
- *Клеи для электронных приложений*
- *Достижения в клеевых материалах: структурные и чувствительные к давлению клеи*
- *Био-адгезия и биомедицинская адгезия*
- *Инженерные аспекты адгезионных и инженерных применений*
- *Экологические аспекты*
- *Фундаментальные аспекты адгезии*
- *Промышленные аспекты*
- *Инновационные проекты и приложения*
- *Механические свойства соединений, включая конструкцию и долговечность соединений*
- *Нанотехнология применительно к адгезивам*
- *Новые сшивающие химикаты и новые полимерные структуры, используемые в адгезивах*
- *Процедуры, испытания и стандартизация качества*
- *Наука, технология и свойства поверхностей*

Сайт конференции: <https://paginas.fe.up.pt/~euradh2018/index.html>