

УДК 678.021

## ДЕСОРБЦИЯ ИНАКТИВНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ ИЗ ЭПОКСИДНЫХ КОМПАУНДОВ

Д.А. Трофимов<sup>1</sup>, С.И. Шалгунов<sup>2</sup>, канд. хим. наук, И.Д. Симонов-Емельянов<sup>1</sup>, д-р техн. наук

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА-Российский технологический университет» (г. Москва, 119454, Россия; e-mail: trofimov\_d\_a95@mail.ru)

<sup>2</sup>АО «НПО Стеклопластик» (Московская обл., Солнечногорский р-н, пос. Андреевка, 141551, Россия)

Поступила в редакцию 03.06.2020

После доработки 01.07.2020

Принята к публикации 10.07.2020

DOI: 10.31044/1813-7008-2020-0-10-24-31

Исследована кинетика десорбции инактивного растворителя (смесь ацетона с этиловым спиртом в соотношении 1:1) из эпоксидного олигомера и системы эпоксидный олигомер (ЭО) + аминный отвердитель (ПЭПА) при разных температурах. Десорбция инактивного растворителя (ИнР) из эпоксидного олигомера описывается стандартной моделью диффузии. Определены значения коэффициентов диффузии ИнР для начального и конечного участков кинетики десорбции. Показано, что при введении отвердителя в ЭО (система ЭО + ПЭПА) десорбция инактивного растворителя замедляется и существенно снижаются потери массы испаряющегося ИнР в результате формирования трехмерной структуры полиэпоксида и поглощения аминным отвердителем паров воды из воздуха.

**Ключевые слова:** эпоксидный олигомер, инактивный растворитель, отвердитель, диффузия, десорбция, вязкость

Для снижения вязкости и улучшения пропитки волокнистых наполнителей в эпоксидные связующие и компаунды вводят инактивные растворители. В качестве инактивных растворителей наибольшее применение получили ацетон, этиловый спирт и их смеси разного состава, толуол и др. [1].

Инактивные растворители не участвуют в реакции отверждения (полимеризации, поликонденсации) эпоксидных олигомеров (ЭО) при введении отвердителей и должны быть удалены из трехмерной структуры эпоксиполимера в технологическом процессе (десорбция, сушка).

В технологическом процессе пропитки испарение инактивного растворителя приводит к повышению вязкости связующего, что ухудшает его технологические свойства.

Остаточное содержание легколетучих растворителей в полимерной матрице приводит к образованию пор, сорбции влаги, снижению комплекса физико-механических, электрофизических и других характеристик композиционных материалов.

Температурно-временные параметры процесса удаления инактивного растворителя из эпоксидного олигомера и системы олигомер + отвердитель, как правило, определяют экспериментально. Основным критерием является значение остаточного растворителя в полимерной матрице и пористость материала.

Анализ научно-технической и патентной литературы показал, что несмотря на имеющийся большой объем информации по эпоксидным олигомерам (ЭО) данные о кинетике

десорбции и коэффициентах диффузии при различных температурах и содержании остаточного инактивного растворителя (ИНР) в трехмерной структуре полиэпоксида весьма разрознены.

Целью работы является изучение кинетики десорбции ИНР из эпоксидных олигомеров марок ЭД-20 и DER-330, а также из олигомерных систем с аминным отвердителем (ПЭПА) при различных температурах.

В качестве эпоксидных олигомеров были выбраны марки ЭО, различающиеся по молекулярной массе, гетерогенности (содержанию ассоциатов), плотности, начальной вязкости, и практически с одинаковым эпоксидным числом [2]:

- импортный эпоксидный олигомер марки DER-330 (фирма Dow Chemical, США) с молекулярной массой 360 г/моль, эпоксидным числом 24,0, вязкостью 5–7 Па·с при 25 °С и плотностью 1160 кг/м<sup>3</sup> при содержании ассоциатов не более ~5% об.;
- отечественный 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 20–25 Па·с при 25 °С и плотностью 1166 кг/м<sup>3</sup> при содержании ассоциатов до ~20% об.

Для отверждения эпоксидных олигомеров использовали аминный отвердитель — полиэтиленполиамин (ПЭПА) — в эквивалентном количестве (~10% (мас.)).

В качестве инактивного растворителя (ИНР) была выбрана смесь ацетона с этиловым спиртом в соотношении 1:1 с плотностью 0,790 г/см<sup>3</sup> и вязкостью 0,76 мПа·с.

В зависимости от целей и технологических задач содержание ИНР в эпоксидных связующих варьируется в интервале от 10 до 40% (мас.). Известно, что коэффициент диффузии зависит от концентрации диффузанта, однако в области небольших концентраций это влияние не столь существенно. В связи с этим для исследования кинетики десорбции были выбраны системы на основе ЭО с содержанием 10% (мас.) ИНР от массы эпоксидного олигомера [3]: введение 10% (мас.) ИНР приводит к снижению вязкости ЭД-20 и DER-330 с 20 до 5,6 Па·с и с 7 до 2,4 Па·с соответственно.

Кинетику десорбции ИНР из ЭО и системы ЭО + ПЭПА изучали на специально приготовленных образцах. В ЭО вводили 10% (мас.) ИНР и систему перемешивали на магнитной мешалке в течение 10 мин. После смешения ЭО с ИНР вводили расчетное количество отвердителя ПЭПА и проводили смешение компонентов. Систему помещали в чашку Петри диаметром 50 мм, причем высота слоя во всех экспериментах составляла ~10 мм, а площадь испарения — 1962 мм<sup>2</sup>.

Кинетику десорбции ИНР из ЭО и системы ЭО + ПЭПА исследовали по потере массы при нагревании в термошкафу в интервале температур от 20 до 60 °С. Замеры потерь массы проводили на аналитических весах.

Температура кипения ИНР ацетон + этиловый спирт (1:1) составляет ~67 °С. Экспериментально установлено, что при содержании 10% (мас.) ИНР в ЭО при повышении температуры более 60 °С наблюдается вскипание системы.

На рис. 1 приведены зависимости потерь массы при разных температурах от времени десорбции для систем ЭД-20 + ИНР и DER-330 + ИНР. В расчетах начальное содержание инактивного растворителя в системах принимали за 100% (мас.). Как видно из полученных данных, десорбция ИНР из ЭО при всех температурах проходит с разной скоростью и в три стадии: начальная стадия I; переходная стадия II и конечная стадия III.

Продолжительность каждой стадии определяется температурой и скоростью удаления ИНР из ЭД-20 и DER-330. Время стадии I для ЭД-20 изменяется от 500 до 200 мин, а для DER-330 — от 200 до 90 мин в зависимости от температуры (20–60 °С). Стадия II для ЭД-20 завершается за ~750 мин, а для DER-330 — за 500 мин практически при всех температурах. На стадии III происходит полная десорбция ИНР из ЭО. Время полного удаления ИНР из ЭД-20 составляет от 4300 до 3750 мин, а из DER-330 — от 3050 до 2080 мин при повышении температуры с 20 до 60 °С.

Скорость десорбции ИНР зависит от температуры, и на стадии I для ЭД-20 она возрастает с 0,07 до 0,35% (мас.)/мин при повышении температуры с 20 до 60 °С, а для

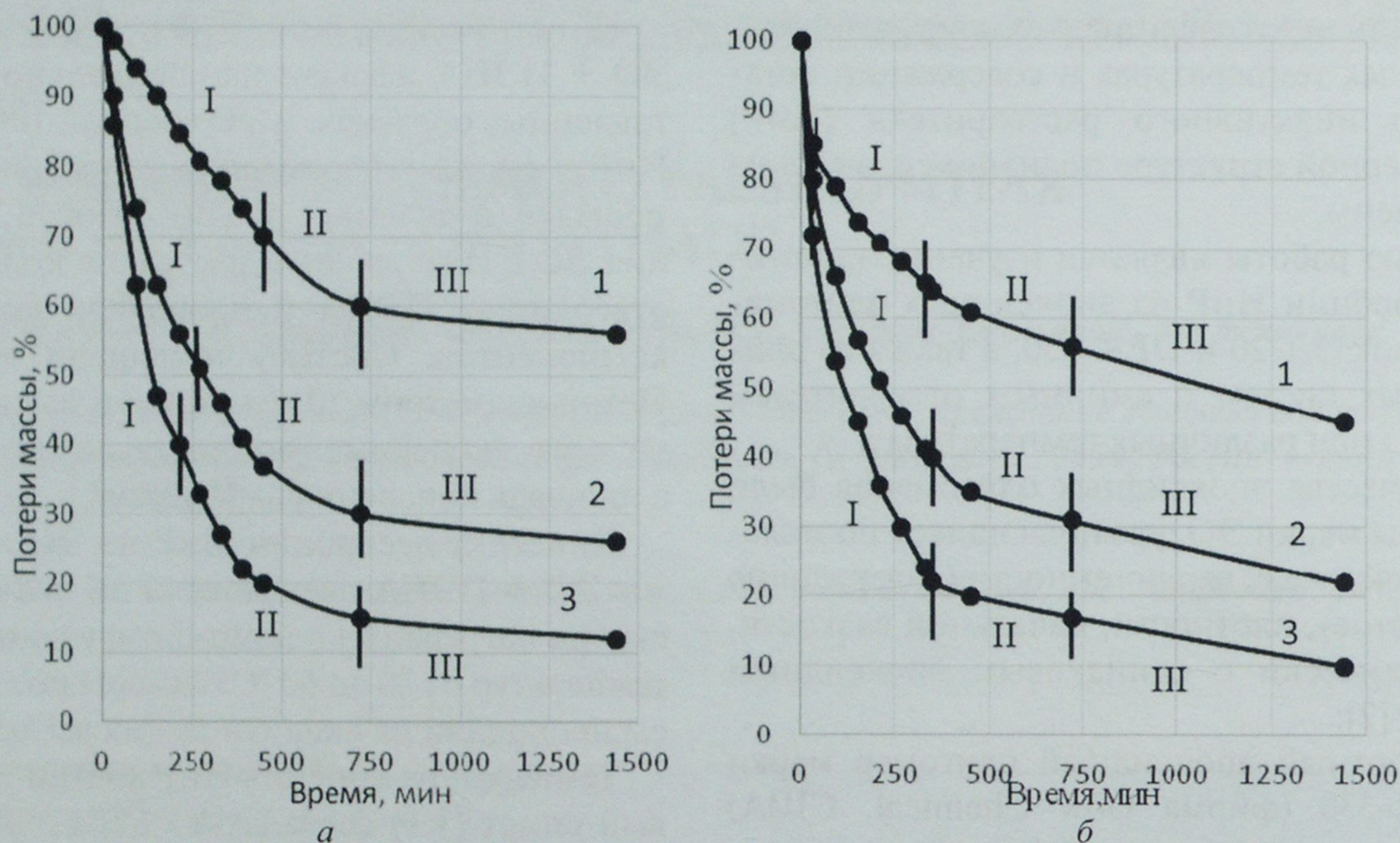


Рис. 1. Зависимость потери массы от времени десорбции для систем ЭД-20 + 10% (мас.) ИнР (а) и DER-330 + 10% (мас.) ИнР (б) при температуре, °С: 1 — 20; 2 — 40; 3 — 60

DER-330 — с 0,14 до 0,5% (мас.)/мин. На стадии III скорость десорбции ИнР практически не зависит от температуры и для ЭД-20 и DER-330 она составляет ~0,01% (мас.)/мин.

Потери массы на стадии I при повышении температуры с 20 до 60 °С составляют для ЭД-20 — от 20 до 50% (мас.), а для DER-330 — от 20 до 45% (мас.).

На стадии II из ЭО удаляется от 40 до 85% (мас.) ИнР<sup>г</sup> при температурах 20 и 60 °С соответственно. Полное удаление ИнР из ЭО происходит за ~1,5—3 сут в зависимости от температуры.

Попытки сократить время полного удаления ИнР из ЭО в результате повышения температуры и применение ступенчатого режима подъема температуры не привели к положительным результатам. Так, при удалении ~1% (мас.) ИнР из ЭО при температуре выше 70 °С происходит образование пузырьков в массе олигомера.

Для расчета коэффициента диффузии (*D*) ИнР из ЭО полученные экспериментальные данные по кинетике десорбции были перестроены в относительных координатах (рис. 2).

Потери массы во времени представили в относительных единицах:

$$\gamma = M_t / M_\infty,$$

где  $M_\infty$  — количество введенного ИнР;  $M_t$  — количество испарившегося ИнР.

Расчет параметров десорбции ИнР из ЭО проводили для двух участков кривой десорбции: начальный участок I — до 350 мин и конечный участок II — до 1440 мин (см. рис. 2).

Для расчета коэффициентов диффузии полученные зависимости для участков I и III представили в координатах  $\gamma = f(t^{1/2})$  (рис. 3 и 4).

На начальном участке I скорость десорбции ИнР из ЭО существенно зависит от температуры десорбции и с ее повышением возрастает. Для расчета коэффициента диффузии ИнР из ЭО определяли значения угла наклона ( $\alpha$ ) кривых в представленных на рис. 3 и 4 координатах.

Коэффициент диффузии ИнР из ЭО на начальном участке I (см. рис. 3 и 4) рассчитывали для пластины по формуле [1]:

$$D = \frac{\pi l^2 \operatorname{tg}^2 \alpha}{16},$$

где  $D$  — коэффициент диффузии;  $l$  — толщина слоя связующего;  $\operatorname{tg} \alpha$  — тангенс угла наклона кривых на зависимости  $\gamma = f(t^{1/2})$ .

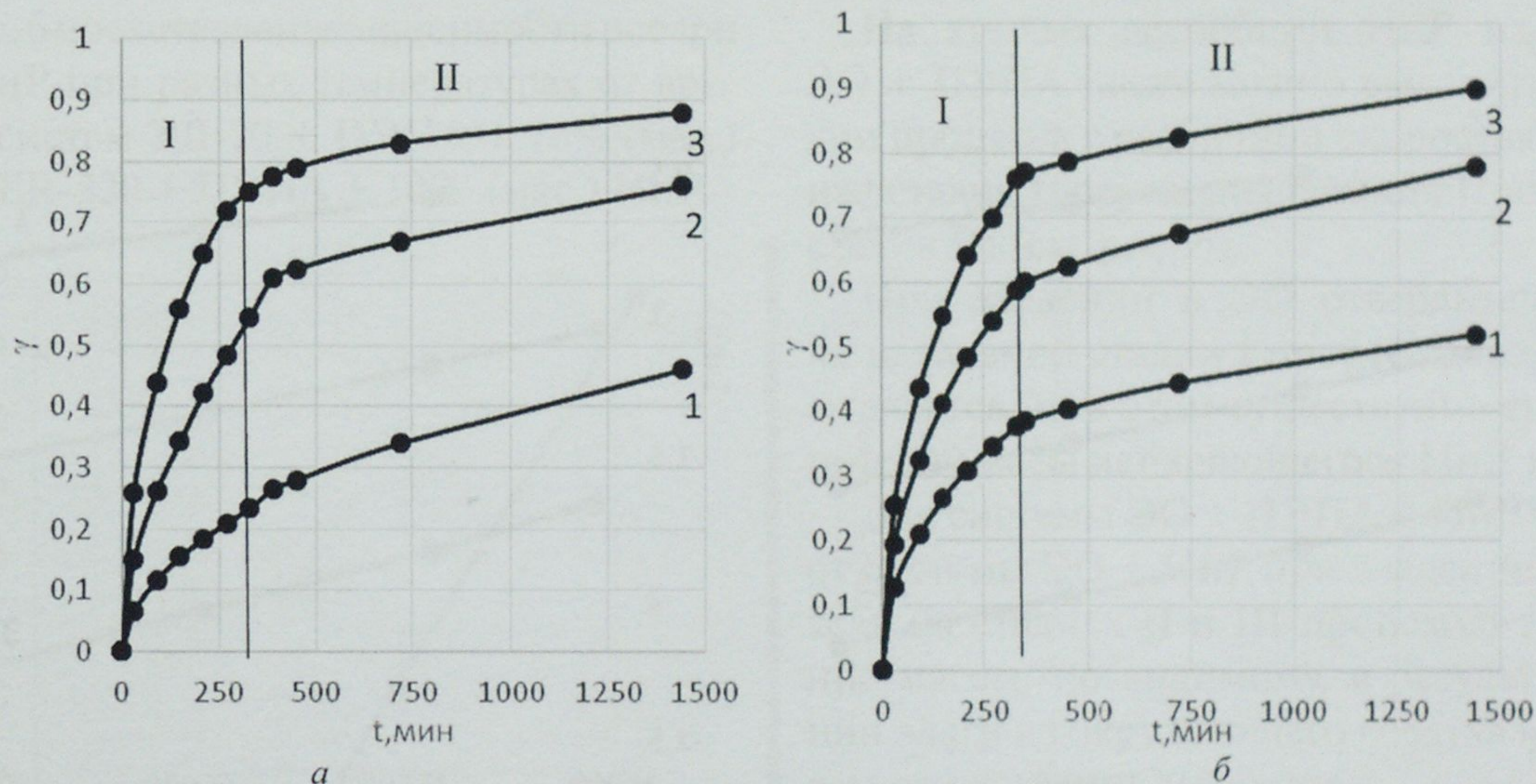


Рис. 2. Зависимость параметра  $\gamma$  от времени десорбции ИнР из систем ЭД-20 + 10% (мас.) ИнР (а) и DER-330 + 10% (мас.) ИнР (б) при температуре, °С: 1 — 20; 2 — 40; 3 — 60

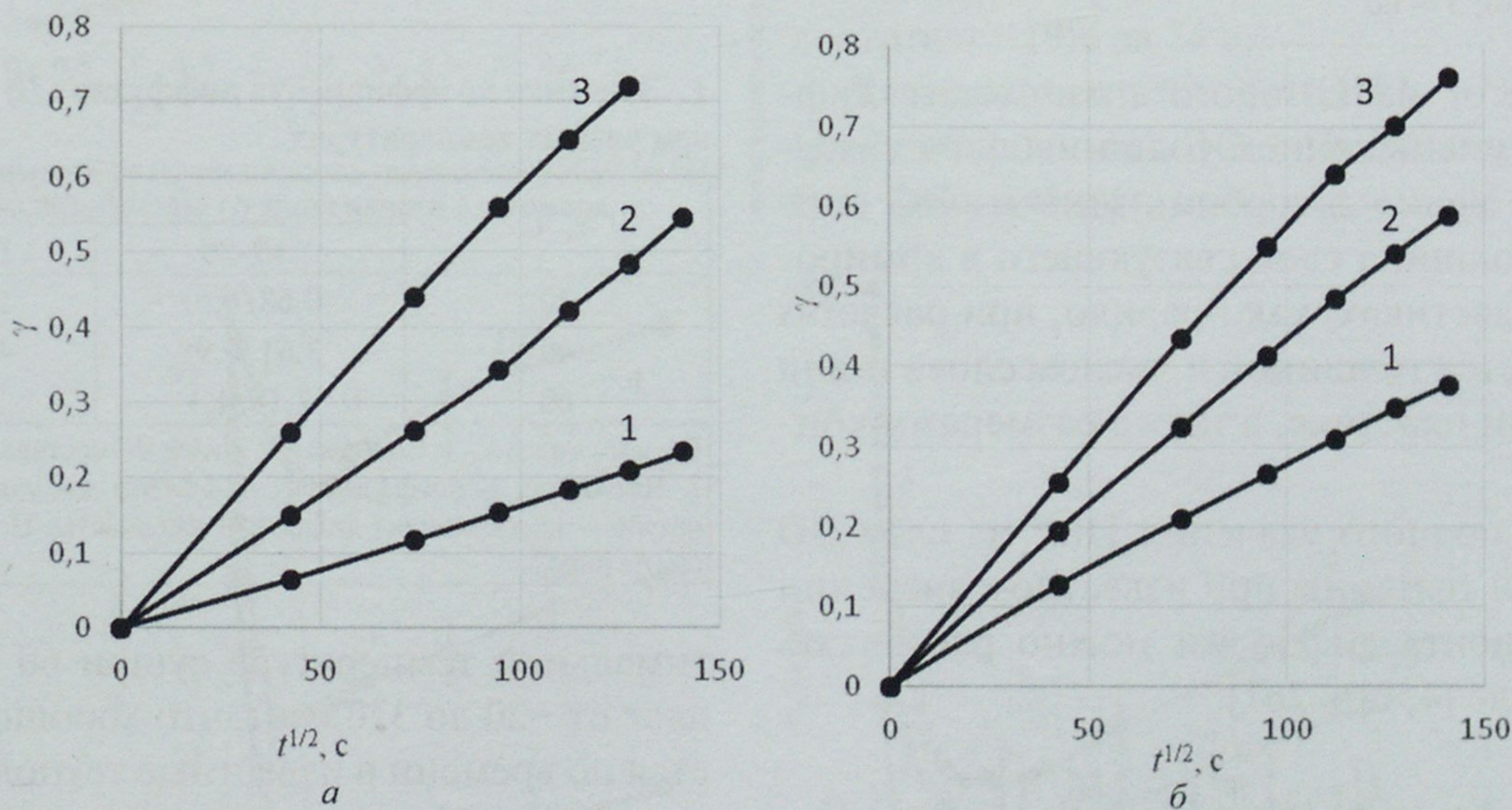


Рис. 3. Зависимость параметра  $\gamma$  на начальном участке I при десорбции ИнР из систем ЭД-20 + 10% (мас.) ИнР (а) и DER-330 + 10% (мас.) ИнР (б) от  $t^{1/2}$  при температурах десорбции, °С: 1 — 20; 2 — 40; 3 — 60

Угол наклона кривых на участке II (см. рис. 3 и 4) практически одинаков, и коэффициент диффузии рассчитывали по формуле [2]:

$$D = \frac{l^2}{\pi^2} \operatorname{tg} \alpha,$$

где  $D$  — коэффициент диффузии;  $l$  — толщина слоя связующего;  $\operatorname{tg} \alpha$  — тангенс угла наклона кривых на зависимости  $\gamma = f(t^{1/2})$ .

Значения коэффициентов диффузии ИнР из ЭО при разных температурах приведены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, с повышением температуры от 20 до 60 °С коэффициент диффузии возрастает в ~2–10 раз, что способствует удалению ИнР из ЭО, однако следует учитывать ограничения по температуре (не выше 60 °С). Коэффициент диффузии ИнР из ЭО на участке II меньше по сравнению с участком I (в ~6 раз), что вероятно связано с формированием достаточно прочных ассоциативных структур из молекул растворителя с ЭО при малых концентрациях растворителя.

Время полного удаления ИнР существенно зависит от толщины слоя эпоксидного

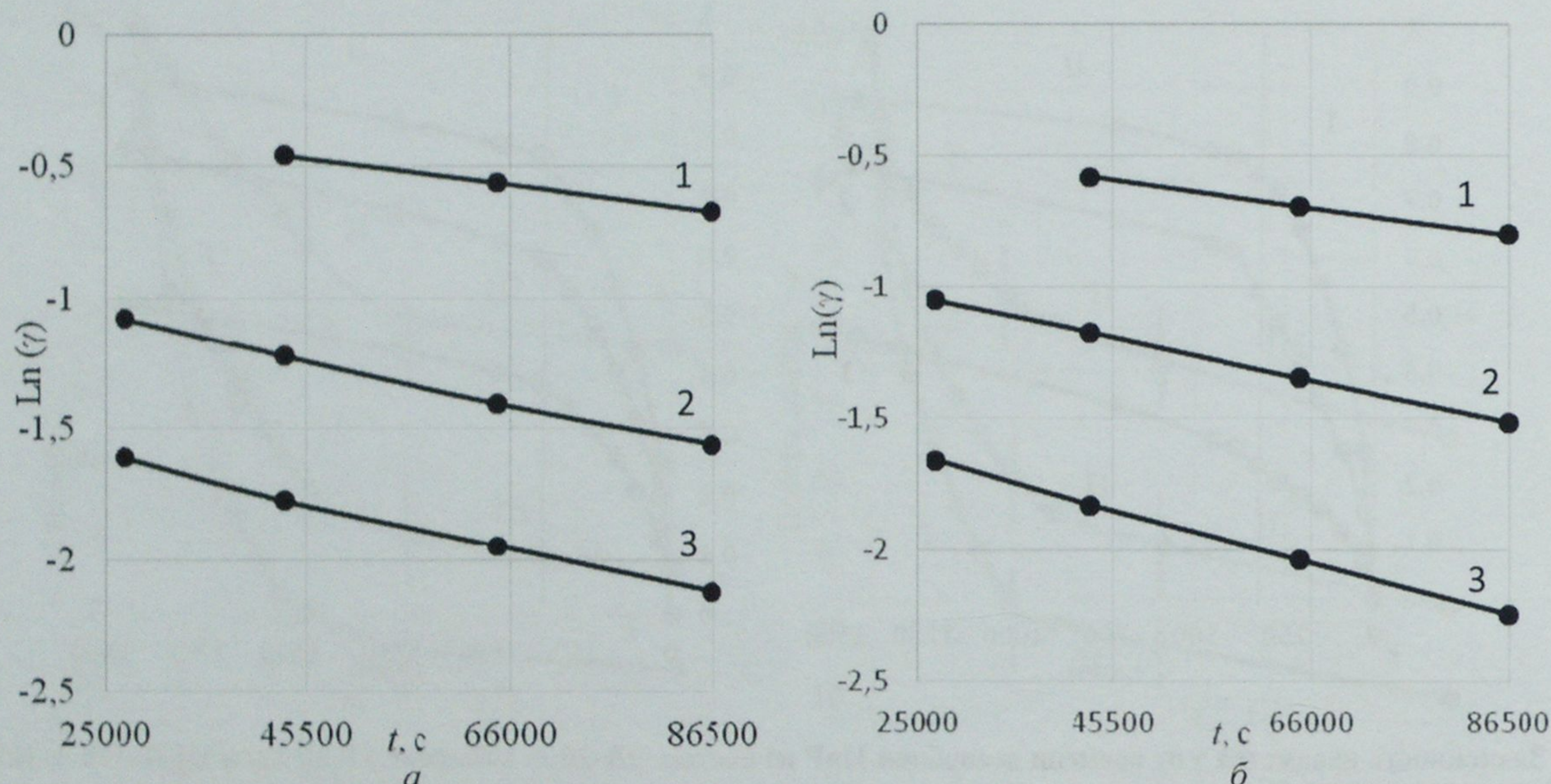


Рис. 4. Зависимость параметра  $\gamma$  на конечном участке II при десорбции ИнР из систем ЭД-20 + 10% (мас.) ИнР (а) и DER-330 + 10% (мас.) ИнР (б) от  $t^{1/2}$  при температурах десорбции, °С: 1 — 20; 2 — 40; 3 — 60

связующего, из которого происходит диффузия. С уменьшением толщины слоя связующего ( $l$ ) время десорбции ИнР из ЭО снижается. Толщина слоя связующего в армированных пластиках, как правило, при расчетах определяется толщиной и числом слоев ткани в слоистом пластике, а также размерами конструкции.

Время полного удаления ИнР из слоя ЭО различной толщины при известном значении коэффициента диффузии можно рассчитать по формуле [4, стр. 261]:

$$t = -\frac{l^2}{\pi^2 D} \ln \left[ \frac{\pi^2}{8} \left( 1 - \frac{M_t}{M_\infty} \right) \right].$$

На рис. 5 представлена зависимость времени полного ( $t$ ) удаления ИнР из ЭО при 60 °С от толщины слоя ( $l$ ).

С уменьшением толщины слоя ЭО + ИнР время полного удаления растворителя снижается, причем при  $l \leq 2$  мм удаление происходит с большой скоростью и время удаления при 60 °С не превышает 4—6 ч.

Для  $l > 2$  мм время полного удаления ИнР резко возрастает с увеличением толщины и может достигать ~40 ч ( $l \approx 5$  мм).

Таким образом, для однослойных стеклопластиков с толщиной ткани от 0,3 до 2,0 мм время полного удаления ИнР из ЭО при оп-

1. Значения коэффициента диффузии ( $D$ ) ИнР из ЭО при разных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	$D \cdot 10^6, \text{cm}^2/\text{c}$	
	ЭД-20	DER-330
20	0,68/0,61	1,36/0,61
40	3,61/0,98	4,18/0,98
60	7,18/1,1	7,18/1,2

Примечания. 1. Содержание ИнР в ЭО составляло 10% (мас.). 2. Числитель — коэффициент диффузии для участка I, знаменатель — коэффициент диффузии для участка II. Участки I и II см. на рис. 2.

тимальной температуре сушки 60 °С составляет от ~20 до 320 мин, что хорошо вписывается по времени в известные технологические процессы получения армированных стеклопластиков.

Инактивные растворители можно вводить в эпоксидные олигомеры для снижения вязкости при получении конструкционных изделий из армированных пластиков, однако желательно с толщиной стенки до ~2 мм, что гарантирует полное удаление растворителя при оптимальном режиме сушки.

При введении отвердителя в ЭО на процесс десорбции ИнР будет оказывать влияние химическая реакция отверждения (поликонденсация), которая сопровождается образованием трехмерной структуры эпоксиполимера, повышением вязкости и увеличением плотности во времени.

На рис. 6 представлены зависимости потери массы ИнР при разных температурах от времени из систем ЭД-20 + ПЭПА + 10% (мас.) ИнР и DER-330 + ПЭПА + 10% (мас.) ИнР.

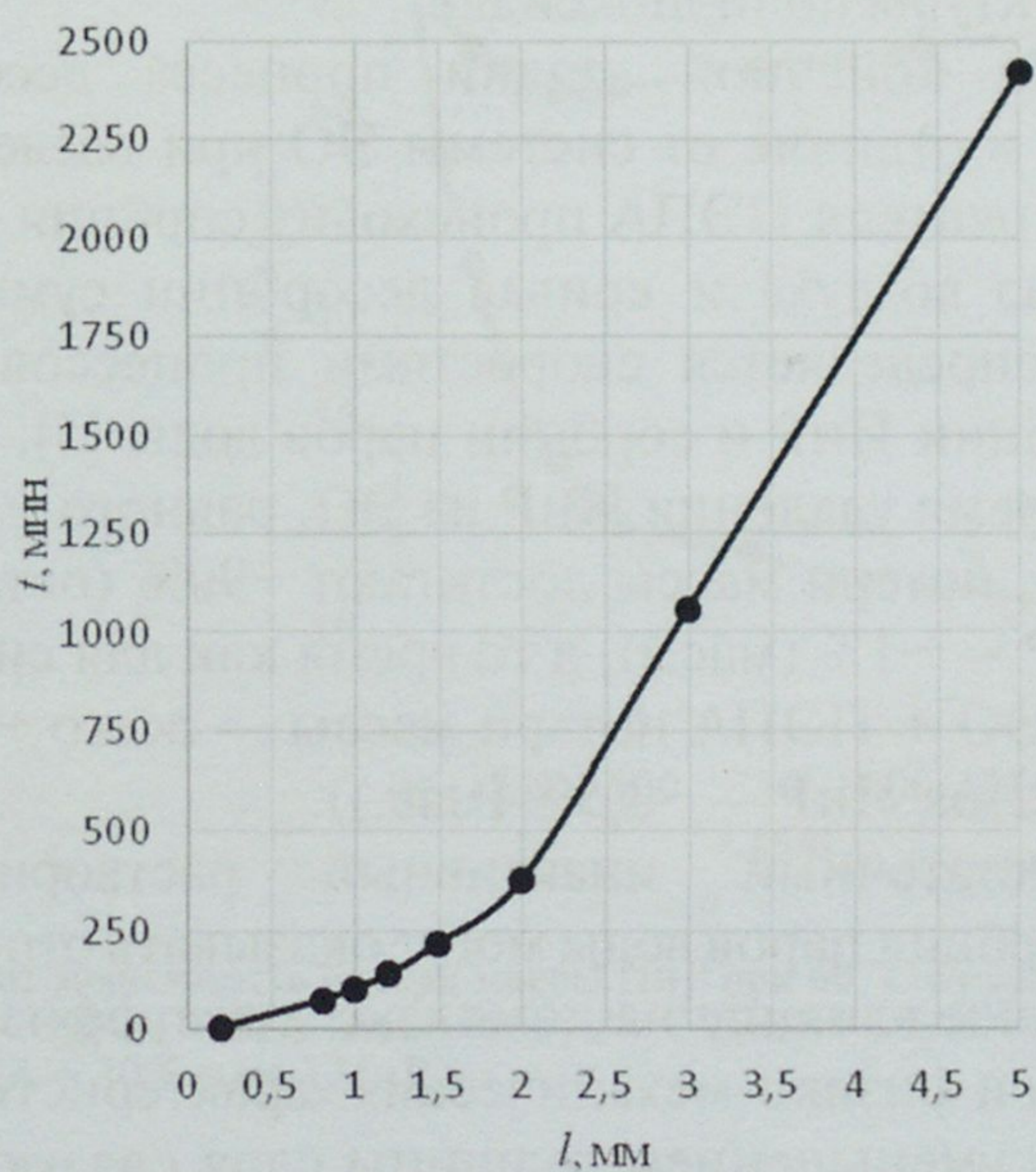


Рис. 5. Зависимость времени полного удаления ( $t$ ) ИнР из ЭО при 60 °С от толщины слоя ( $l$ ) эпоксидного олигомера

На кривых десорбции ИнР из системы ЭО + ПЭПА также можно выделить три стадии процесса с различной скоростью: начальная стадия I; переходная стадия II и конечная стадия III (см. рис. 6).

При введении в ЭО отвердителя ПЭПА на начальной стадии I процесс десорбции замедляется, при этом существенно снижаются потери массы испаряющегося ИнР.

Для системы ЭО + ПЭПА + ИнР в отличие от системы ЭО + ИнР при введении отвердителя на стадиях II и III происходит увеличение массы, по-видимому, в результате сорбции влаги из окружающего воздуха и вид кривых существенно меняется.

Проведенные исследования по сорбции паров воды аминным отвердителем ПЭПА показали, что равновесное содержание воды достигает ~19% за 24 ч.

Для системы ЭО + ПЭПА + 10% (мас.) ИнР по аналогии с ЭО + ИнР были перестроены зависимости, представленные на рис. 7,

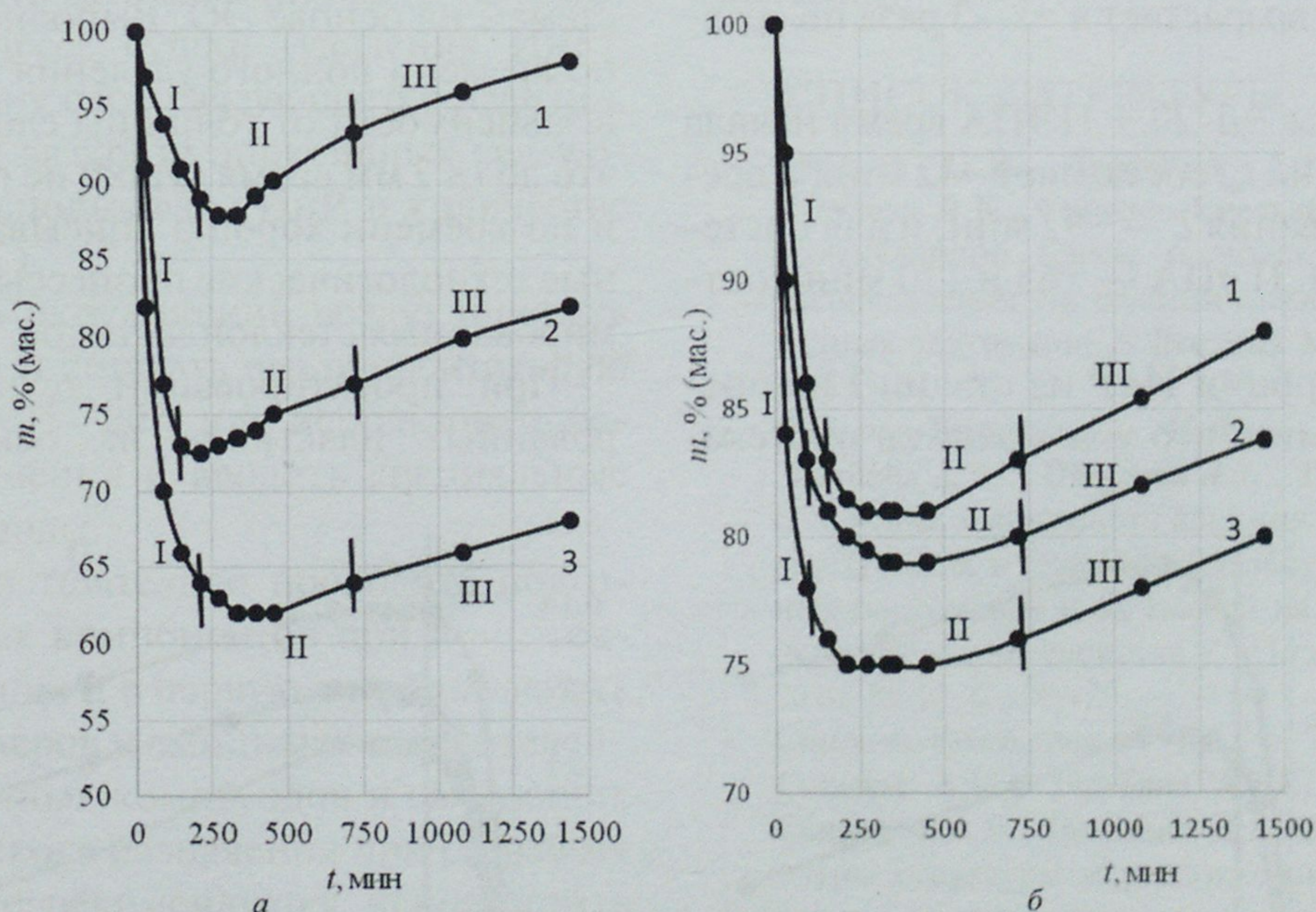


Рис. 6. Зависимость потерь массы для систем ЭД-20 + ПЭПА + 10% (мас.) ИнР (а) и DER-330 + ПЭПА + 10% (мас.) ИнР (б) от времени при температуре, °С: 1 — 20; 2 — 40; 3 — 60

## 2. Значения коэффициентов диффузии ( $D$ ) ИнР из систем ЭО + ПЭПА при разных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	$D \cdot 10^6, \text{cm}^2/\text{c}$	
	ЭД-20 + ПЭПА + 10% (мас.) ИнР	DER-330 + ПЭПА + 10% (мас.) ИнР
20	0,19	0,28
40	2,9	0,34
60	4,8	0,68

в соответствующих координатах. Расчет параметров десорбции ИнР из ЭО + ПЭПА проводили для начального участка I кривой десорбции (до 90 мин). Коэффициенты диффузии при разных температурах рассчитывали только для участка I (табл. 2).

Введение отвердителя ПЭПА в ЭО приводит к снижению коэффициента диффузии для ЭД-20 в ~1,5 раза, а для DER-330 в ~5—10 раз в зависимости от температуры.

Для сравнения на рис. 8 приведены зависимости десорбции ИнР из ЭО и ЭО + ПЭПА при оптимальной температуре (60 °С).

Как видно из рис. 8, процесс десорбции ИнР при введении в ЭО отвердителя ПЭПА на начальной стадии I существенно замедляется, что подтверждают данные по значениям коэффициентов диффузии.

Так, на стадии I (при 480 мин) для системы ЭД-20 + ПЭПА потери массы при 60 °С составили ~40% и для ЭО ~88%, а для DER-330+ПЭПА — 25% и 90% соответственно. Содержание остаточного ИнР при введении в ЭО + ПЭПА возрастает в ~2—3 раза по сравнению с ЭО.

Для системы ЭД-20 + ПЭПА время начала гелеобразования  $t_{нг}$  составляет ~42 мин, а время гелеобразования  $t_r$  — ~92 мин, и для системы DER-330 + ПЭПА — ~65 и 120 мин соответственно [2].

Время десорбции ИнР на стадии I не превышает ~150 мин, что указывает на протека-

ние десорбции из системы ЭО + ПЭПА практически до точки гелеобразования. Переход десорбции на стадии II и III связан с гелеобразованием и формированием трехмерной структуры полиэпоксида.

На конечной стадии процесса десорбции в отличие от системы ЭО при введении отвердителя ПЭПА происходит сорбция влаги из воздуха и кривая десорбции суммарно определяется скоростями процессов десорбции ИнР и сорбции паров воды [5]. Так, за время удаления ИнР из ЭО, равного ~1440 мин, потери массы достигают ~90% (остаток ИнР — ~1% (мас.)), в то время как для системы ЭО + ПЭПА потери массы — всего ~30% (остаток ИнР — ~3,5% (мас.)).

Остаточный инактивный растворитель и сорбция паров воды могут оказывать отрицательное влияние на комплекс электрофизических и физико-механических характеристик.

С уменьшением толщины слоя связующего время полного удаления ИнР из систем ЭО + ПЭПА будет снижаться аналогично системам на основе ЭО. Выполненные расчеты по времени полного удаления ИнР при 60 °С в зависимости от толщины слоя ( $l$ ) показали, что до  $l \leq 2$  мм время сушки не превышает ~6 ч и по времени хорошо вписывается в известные технологические процессы получения армированных стеклопластиков.

При проектировании технологий армированных пластиков на основе эпоксид-

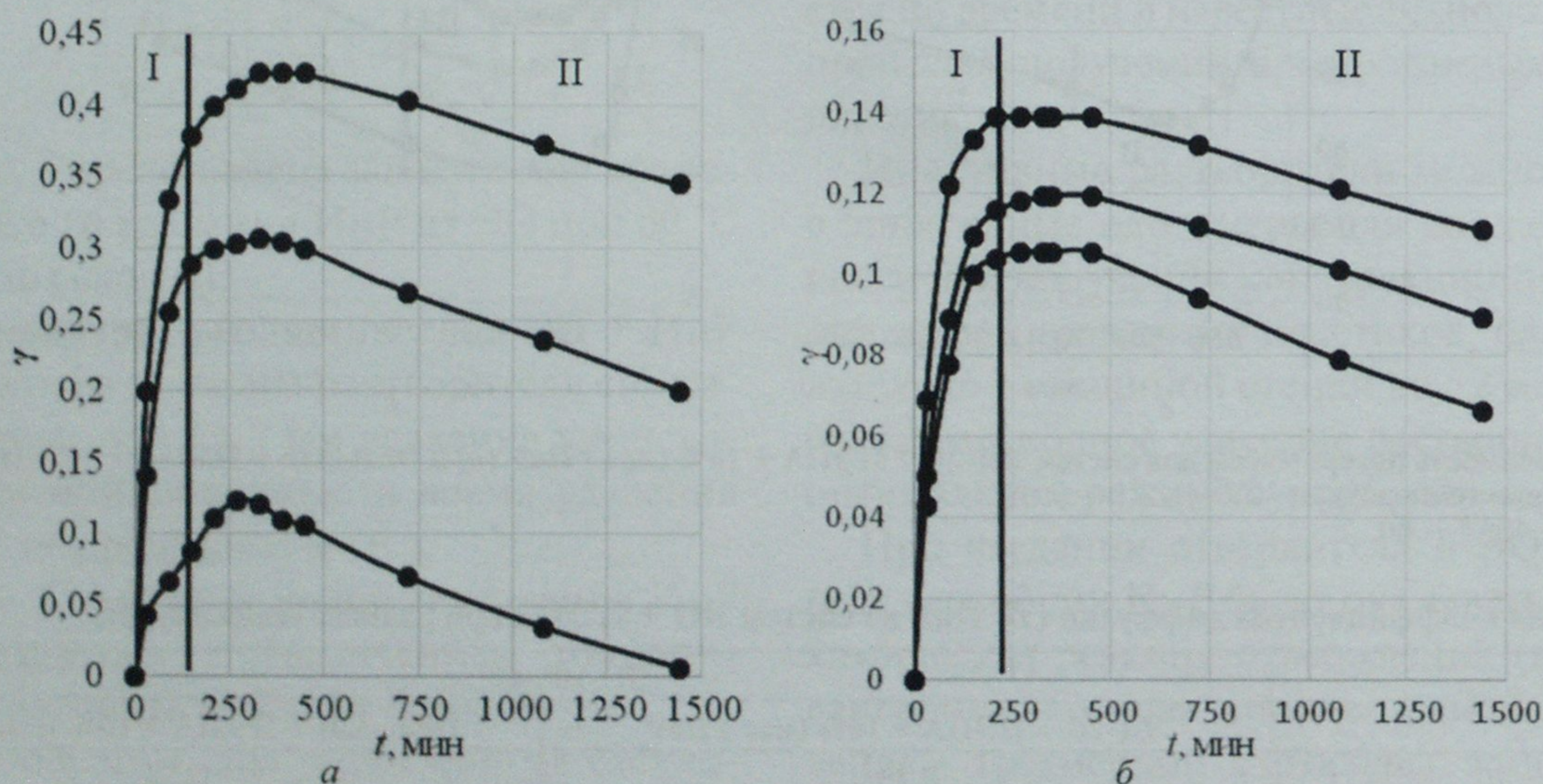


Рис. 7. Зависимость параметра  $\gamma$  от времени десорбции ИнР из систем ЭД-20 + ПЭПА + 10% (мас.) ИнР (а) и DER-330 + ПЭПА + 10% (мас.) ИнР (б) при температуре, °С: 1 — 20; 2 — 40; 3 — 60

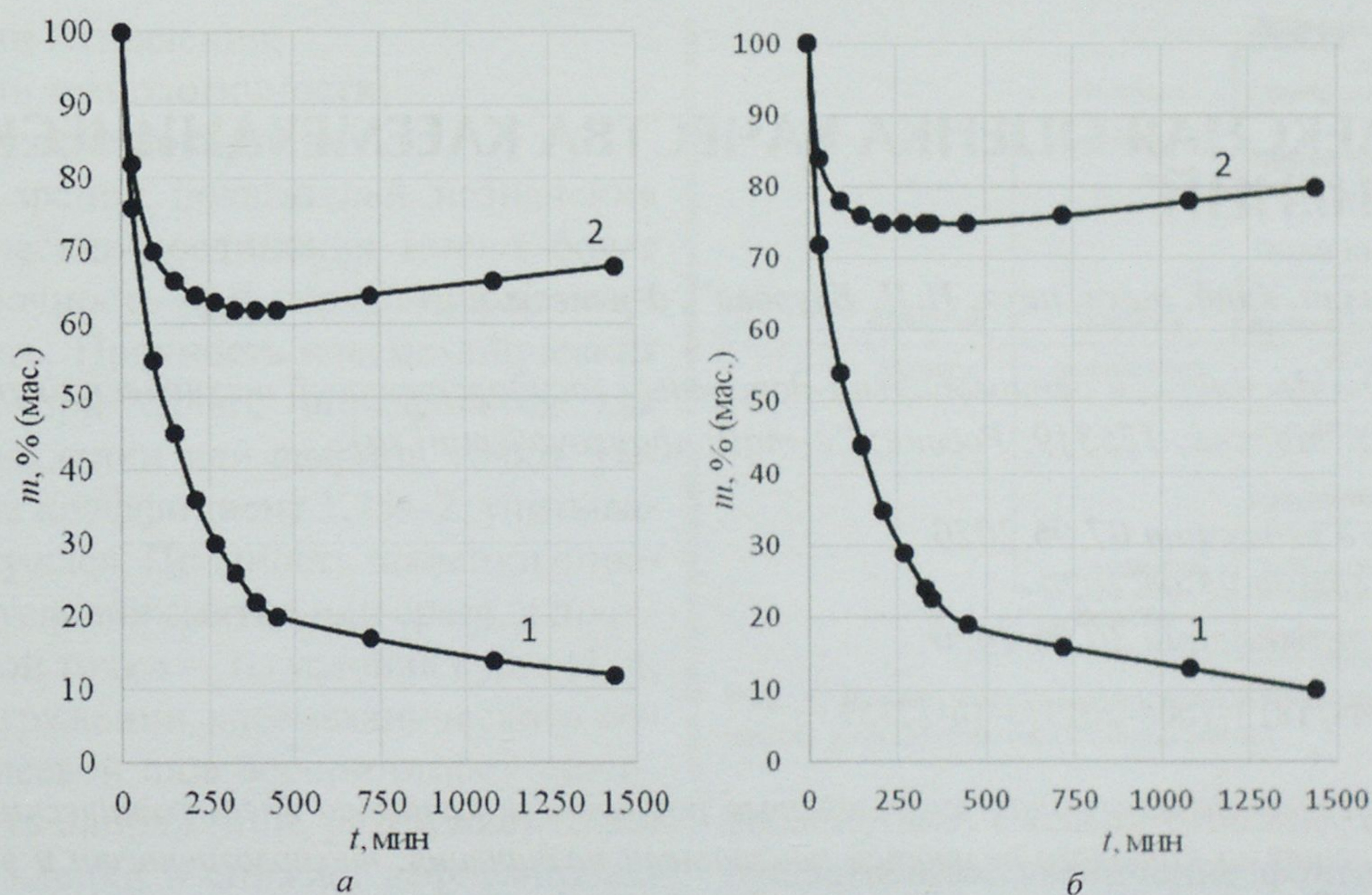


Рис. 8. Зависимость потери массы ИНР при 60 °С от времени для систем: а: 1 — ЭД-20 + 10% (мас.) ИНР; 2 — ЭД-20 + ПЭПА + 10% (мас.) ИНР; б: 1 — DER-330 + 10% (мас.) ИНР; 2 — DER-330 + ПЭПА + 10% (мас.) ИНР

ных олигомеров с аминными отвердителями (ЭО + ПЭПА) и инактивными растворителями следует учитывать сорбцию воды из атмосферы в процессе сушки (удаления ИНР), а также толщину слоя связующего в изделии. Для снижения вязкости эпоксидных связующих можно использовать ИНР в количестве ~10–15% (мас.).

Желательно окружающий воздух очищать от паров воды и снижать его относительную влажность до ~15–20% или использовать рецептурные решения и вводить специальные сорбенты для воды.

Необходимо тщательно проводить подготовку исходных компонентов при приготовлении связующих и в первую очередь удалять воду из олигомеров и аминных отвердителей.

Для заливочных компаундов и связующих радиотехнического назначения при разработке составов не рекомендуется использовать инактивные растворители для снижения вязкости и улучшения технологических свойств. В этом случае для снижения вязкости для таких систем желательно применять активные растворители-разбавители, например, лапроксины, которые встраиваются в трех-

мерную структуру полиэпоксидов и не требуют стадии сушки (удаления растворителя-разбавителя).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Суриков П.В., Трофимов А.Н., Кохан Е.И., Щеулова Л.К., Симонов-Емельянов И.Д. Влияние молекулярной массы и молекулярно-массового распределения на реологические свойства эпоксидных олигомеров // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 5 С. 87–90.
- Симонов-Емельянов И.Д., Суриков П.В., Зарубина А.Ю., Щеулова Л.К., Трофимов А.Н. 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.
- Симонов-Емельянов И.Д., Трофимов А.Н., Соколов В.И., Зарубина А.Ю., Шалгунов С.И., Синегая А.В., Трофимов Д.А. Обобщенные параметры структуры и реологические свойства дисперсно-наполненных эпоксидных олигомеров с инактивным растворителем // Клеи. Герметики. Технологии. 2018. № 5. С. 12.
- Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979. 304 с.
- Нильсен У.Е. Технология пластмасс на основе полиамидов. М.: Химия, 1979. 255 с.