

УДК 665.044.7

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С АКТИВНЫМИ РАЗБАВИТЕЛЯМИ — ЛАПРОКСИДАМИ И ЛАПРОЛАТОМ

Я.А. Нагорная¹, Д.А. Трофимов¹, С.И. Шалгунов², канд. хим. наук, И.Д. Симонов-Емельянов¹, д-р техн. наук, В.И. Соколов², д-р техн. наук

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА-Российский технологический университет» (г. Москва, 119454, Россия; e-mail: nagornaya@mirea.ru)

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

Поступила в редакцию 22.01.2020

После доработки 10.03.2020

Принята к публикации 16.03.2020

DOI: 10.31044/1813-7008-2020-0-7-21-27

Исследованы реологические характеристики эпоксидных олигомеров (ЭО), активных разбавителей (АР) на основе диглицидилового эфира разной функциональности и систем ЭО + АР при температурах от 20 до 80 °С. Показано, что повышение температуры до 80 °С снижает вязкость эпоксидных олигомеров в ~160–400 раз и активных разбавителей — в ~10 раз, а введение АР в ЭО снижает вязкость систем в 5–40 раз. Предложены оптимальные составы систем ЭО + АР для эффективной пропитки волокнистых наполнителей разного строения.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, активные разбавители, вязкость

Эпоксидные олигомерные системы широко используют в качестве связующих при создании полимерных композиционных материалов (ПКМ) разной структуры и изделий путем инъекционного формования и др.

Пропитка волокнистых наполнителей является основной стадией получения армированных полимерных композиционных материалов (АрПКМ) и изделий. Технология пропитки и качество пропитки армирующего наполнителя существенно зависят от вязкости полимерного связующего и его физико-химических характеристик. Качество пропитки в основном определяется пористостью полученного композиционного материала, которая не должна превышать ~1–2%.

Установлено, что вязкость полимерного связующего для обеспечения качественной пропитки волокнистого наполнителя должна составлять не более 0,1–0,2 Па·с [1]. Вязкость наиболее распространенных марок эпоксидных олигомеров находится в пределах от 5 до 50 Па·с.

Для снижения вязкости и улучшения процесса пропитки в эпоксидные олигомеры (ЭО) вводят инактивные (ИНР) и активные растворители — разбавители (АР) [2].

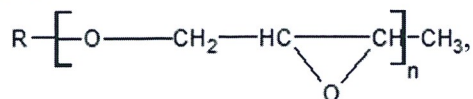
Целью работы являлось исследование реологических свойств ЭО, активных разбавителей — Лапролата и Лапроксидов разного строения, функциональности, молекулярной массы, вязкости и систем на основе ЭО + АР различного состава в интервале температур 20–80 °С для получения связующих с оптимальным комплексом технологических свойств.

Экспериментальная часть

В качестве активных разбавителей были выбраны Лапроксиды: Лапроксид 201Б (Л-201Б), Лапроксид ДЭГ-1 (Л-ДЭГ-1), Лапроксид Э-181 (Л-Э-181), Лапроксид 703 (Л-703) и Лапролат 301 (ЛТ-301) [3, 4].

Лапроксиды представляют собой моноэпоксидные соединения на основе глицидиловых эфиров разной функциональности, термодина-

мически совместимые с эпоксидными олигомерами, содержащие в молекуле одну или более эпоксидных групп (от 17 до 30%), общей формулы [5]:



где R — алифатический радикал, остаток моно- или полифункционального спирта или алкилфенола; $n = 1-3$.

При комнатной температуре Лапроксиды — это низковязкие прозрачные жидкости, или бесцветные, или желтого и коричневого цвета. В процессе реакции отверждения эпоксидных связующих функциональные группы Лапроксидов реагируют как с эпоксидными олигомерами, так и с отвердителями, и встраиваются в трехмерную структуру отвержденного эпоксидного полимера.

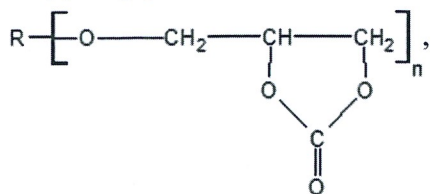
Лапроксид 201Б рекомендуют использовать, в первую очередь, для тех систем, где требуется минимальная вязкость, или для создания высоконаполненных систем с хорошим смачиванием наполнителей.

Лапроксид ДЭГ-1 используют в качестве пластификатора, стабилизатора и регулятора вязкости.

Лапроксид Э-181 практически не ухудшает диэлектрические свойства отвержденных эпоксидов, теплостойкость, водостойкость и несколько повышает предел прочности при сжатии.

Лапроксид 703 используют в качестве реакционноспособного модификатора и разбавителя эпоксидных составов для покрытий, клеев, мастик, герметиков, адгезивов, эпоксидных пенопластов и антикоррозионных составов.

Другая группа реакционноспособных модификаторов — Лапролаты, которые отличаются от Лапроксидов наличием концевых циклокарбонатных групп [5]:



где R — алифатический радикал.

Модифицированные Лапролатами эпоксидные олигомеры обладают улучшенными физико-механическими свойствами и повышенной

жизнеспособностью, возрастающей с ростом содержания циклокарбонатных групп. Данный класс соединений рекомендуют применять в тех областях, где важны высокие адгезионные свойства, хорошая эластичность и стойкость к истиранию материала, гидролизу и термоокислительной деструкции [6, 7, стр. 59—61].

Введение Лапролатов в эпоксидные системы снижает теплостойкость и степень отверждения модифицированных композиций, увеличивает относительное удлинение при разрыве и показатели ударной вязкости. Модификация эпоксидных олигомеров Лапролатами позволяет получать эпоксиуретановые материалы без использования токсичных изоцианатов и регулировать их эксплуатационные свойства [8].

В табл. 1 приведены реологические характеристики эпоксидных олигомеров DER-330 (фирма DOW Chemicals, США) и ЭД-20 (ГОСТ 1087—84, производство ФГУП «Завод им. Я.М. Свердлова», Россия) и активных разбавителей (АР) на основе диглицидиловых эфиров, содержащих эпоксидные группы различной структуры, строения, молекулярной массы и функциональности, а также систем на основе эпоксидных олигомеров и Лапроксидов (Лапролата) при разных температурах.

Анализ данных табл. 1 показал, что с увеличением молекулярной массы с 130 до 434 г/моль и содержания эпоксидных групп (ЭГ) у активных разбавителей вязкость возрастает в ~60 раз — с 2,5 до 160 мПа·с.

Однако следует отметить, что вязкость Лапроксида Э-181 при содержании эпоксидных групп 25—30% не превышает ~80 мПа·с, в то время как Лапроксид 703 при небольшом содержании ЭГ (13—16%) характеризуется наибольшей вязкостью — до 160 мПа·с. Вероятно, это связано с объемным строением молекулярной структуры Лапроксида 703 и распределением ЭГ в молекуле.

Реологические свойства эпоксидных олигомеров DER-330 и ЭД-20, Лапроксидов и Лапролата, а также систем ЭО + Лапроксид (Лапролат) исследовали методом ротационной вискозиметрии на вискозиметре Brookfield R/S RHEOMETER (версия 1.10) фирмы Brookfield Engineering Laboratories, Inc. (США) в температурном интервале 20—80 °С.

На рис. 1 приведены зависимости вязкости эпоксидных олигомеров DER-330, ЭД-20

и Лапроксидов (Лапролата) различной природы и структуры от температуры.

Вязкость эпоксидного олигомера DER-330 с повышением температуры от 20 до 80 °С снижается с 7 до 0,04 Па·с (практически в ~160 раз), а ЭД-20 — с 25 до 0,06 Па·с (в ~400 раз), что способствует улучшению пропитки волокнистых наполнителей. Однако следует учитывать, что повышение температуры приводит к возрастанию вязкости полимерного связующего в присутствии отвердителя во времени, что сокращает жизнеспособность, ухудшает пропитку и ограничивает возможность получения тонкостенных длинномерных изделий.

Экспериментально установлено (см. рис. 1), что вязкость активных разбавителей с повышением температуры от 20 до 80 °С снижается в ~10 раз и определяется их строением, содержанием эпоксидных групп и функциональностью. Показано, что самым низковязким является Лапроксид 201Б, а высоковязким — Лапроксид 703. Вязкость Лапролата 301 снижается с 30 до 3,3 мПа·с при повышении температуры с 20 до 80 °С.

По полученным данным были рассчитаны значения энергии активации вязкого тече-

ния (E_a) исследованных активных разбавителей и эпоксидных олигомеров. Так, для эпоксидного олигомера ЭД-20 энергия вязкого течения составила 56 кДж/моль, а для DER-330 — 47 кДж/моль (табл. 2).

Регулирование состава олигомерных систем ЭО + АР позволяет управлять реологическими характеристиками, а следовательно, оптимизировать технологические режимы (параметры) процессов получения армированных пластиков и изделий.

На рис. 2 приведены зависимости вязкости при 20 °С для систем ЭД-20 + АР и DER-330 + АР от содержания активного разбавителя.

Из анализа зависимости вязкости систем ЭД-20 + АР от содержания активного разбавителя следует, что введение от 0,1 до 0,4 об. д. Лапроксидов разной природы и Лапролата является целесообразным с точки зрения снижения вязкости систем на основе ЭО: вязкость систем снижается в ~15—25 раз.

В табл. 3 приведены данные по вязкости при 20 °С для систем ЭО + АР разного состава. Из данных табл. 3 следует, что наиболее эффективным АР для снижения вязкости ЭО является Лапроксид 201Б: начальная вязкость ЭД-20 при

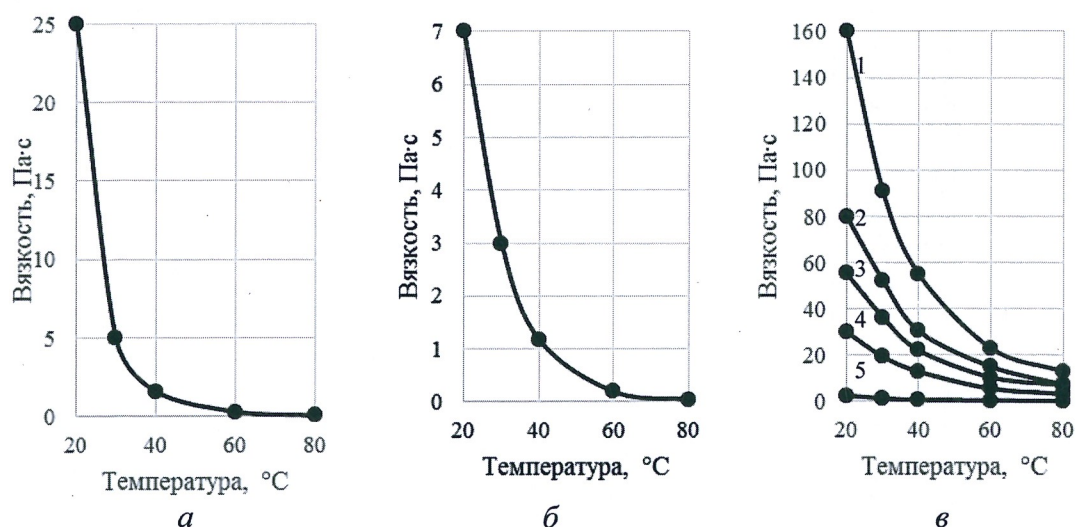


Рис. 1. Зависимости вязкостей ЭД-20 (а), DER-330 (б) и активных разбавителей (в) Л-703 (1), Л-Э-181 (2), Л-ДЭГ-1 (3), ЛТ-301 (4) и Л-201Б (5) от температуры

2. Энергия активации вязкого течения (E_a) эпоксидных олигомеров ЭД-20 и DER-330 и активных разбавителей — Лапроксидов и Лапролата

Эпоксидные олигомеры		E_a , кДж/моль				
ЭД-20	DER-330	Активные разбавители				
		Л-201Б	Л-ДЭГ-1	Л-Э-181	Л-703	ЛТ-301
56	47	22	27	32	33	31

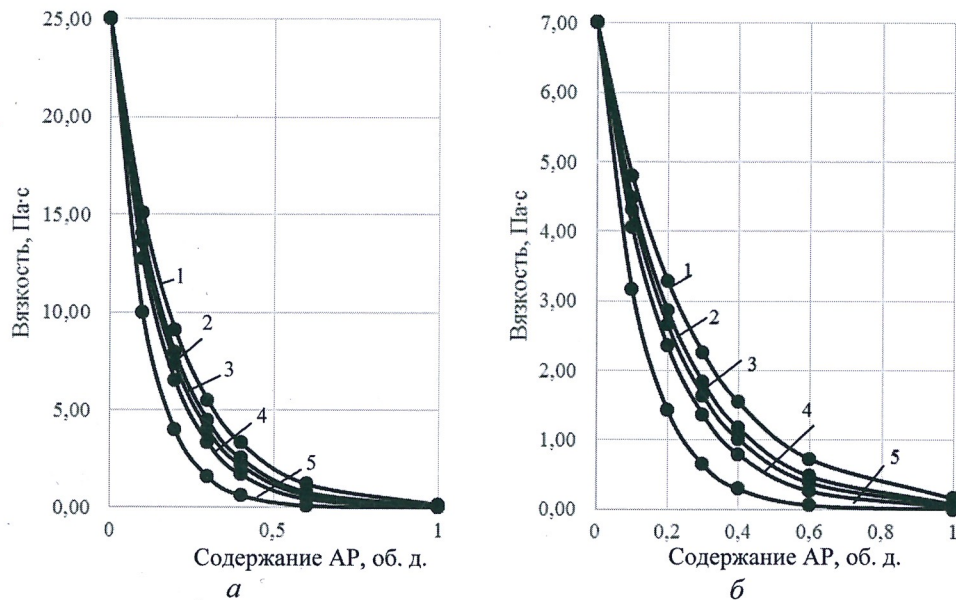


Рис. 2. Зависимости вязкостей при 20 °С систем ЭД-20 + АР (а) и DER-330 + АР (б) от содержания активных разбавителей Л-703 (1), Л-Э-181 (2), ЛТ-301 (3), Л-ДЭГ-1 (4) и Л-201Б (5)

его введении в количестве 0,3 об. д. снижается с 25 до 1,58 Па·с (в ~25 раз), а для DER-330 — с 7 до 0,65 Па·с (в ~10 раз).

В работе [5] показано, что при введении активных разбавителей в количестве более 0,3 об. д. наблюдается резкое снижение температуры стеклования систем ЭО + АР и дальнейшее увеличение содержания АР в системе нецелесообразно.

Однако низковязкий Лапроксид 201Б является монофункциональным соединением, что может приводить к возрастанию дефектности структуры отвержденного эпоксидного полимера, снижению температуры стеклования (T_g) и ухудшению комплекса эксплуатационных свойств.

Введение 0,3 об. д. Лапроксида ДЭГ-1 снижает вязкость ЭД-20 всего в ~6 раз — с 25 до 4,0 Па·с, а для DER-330 — с 7 до 1,64 Па·с

(в ~5 раз). Отметим, что Лапроксид ДЭГ-1 представляет собой двухфункциональное соединение и его введение в трехмерную структуру эпоксидного полимера не приводит к росту ее дефектности.

Лапроксид Л-181 при этих же концентрациях снижает вязкость ЭД-20 в ~10 раз, а вязкость DER-330 — в ~6,5 раз. Наличие двух функциональных эпоксидных групп и атома хлора может существенно улучшить комплекс технологических и эксплуатационных характеристик эпоксидных матриц.

Лапролат 301 (при 0,3 об. д.) также эффективно снижает вязкость ЭД-20 с 25 до 3,32 Па·с (в ~9 раз) и вязкость DER-330 — с 7 до 1,36 Па·с (в ~6 раз).

Для описания зависимости вязкости систем ($\eta_{см}$) ЭО + АР (Л-201Б, Л-ДЭГ-1, Л-Э-181, Л-703 и ЛТ-301) от содержания активного раз-

3. Вязкость систем ЭО + АР при 20 °С

Содержание АР в ЭО, об. д.	Вязкость систем ЭО + АР, Па·с				
	Активный разбавитель (АР)				
	Л-201Б	Л-ДЭГ-1	Л-Э-181	Л-703	ЛТ-301
0,0	25/7	25/7	25/7	25/7	25/7
0,1	9,95/3,17	13,56/4,31	14,08/4,48	15,1/4,80	12,76/4,0
0,2	3,96/1,43	7,36/2,66	7,92/2,86	9,10/3,30	6,50/2,35
0,3	1,58/0,65	4,0/1,64	4,46/1,83	5,5/2,25	3,32/1,36
0,4	0,63/0,30	2,17/1,0	2,50/1,17	3,30/1,54	1,70/0,80
0,6	0,10/0,06	0,64/0,38	0,80/0,48	1,20/0,73	0,44/0,27
1,0	0,0025	0,0553	0,08	0,16	0,03

Примечание. Числитель — вязкость для систем ЭД-20 + АР, знаменатель — для систем DER-330 + АР

4. Составы смесей ЭО + АР и их вязкости при различных температурах

Содержание АР, об. д.	Вязкость систем ЭО + АР, Па·с									
	Активный разбавитель (АР)									
	Л-201Б	Л-ДЭГ-1	Л-Э-181	Л-703	ЛТ-301	Л-201Б	Л-ДЭГ-1	Л-Э-181	Л-703	ЛТ-301
	при 50 °С					при 60 °С				
0,1	—/—	—/—	—/—	—/—	—/—	0,15/0,10	—/0,14	—/0,15	—/0,16	0,20/0,13
0,2	0,2/0,12	—/—	—/—	—/—	—/—	0,08/0,06	0,15/0,11	0,16/0,12	0,18/0,13	0,13/0,09
	при 70 °С					при 80 °С				
0,1	0,06/0,03	0,08/0,04	0,08/0,04	0,08/0,04	0,05/0,04	0,03/0,03	0,05/0,04	0,06/0,04	0,05/0,04	0,05/0,03
0,2	0,03/0,02	0,06/0,03	0,06/0,04	0,07/0,04	0,03/0,03	0,02/0,02	0,04/0,03	0,05/0,03	0,05/0,03	0,04/0,03

Примечание. Числитель — вязкость для систем ЭД-20 + АР, знаменатель — вязкость для систем DER-330 + АР.

бавителя было использовано уравнение логарифмической аддитивности [8]:

$$\ln \eta_{см} = \varphi_{ЭО} \cdot \ln \eta_{ЭО} + \varphi_{АР} \cdot \ln \eta_{АР}$$

где $\eta_{ЭО}$, $\eta_{АР}$ — вязкость эпоксидного олигомера и активного разбавителя соответственно; $\varphi_{ЭО}$, $\varphi_{АР}$ — содержание эпоксидного олигомера и активного разбавителя соответственно.

Как показано на рис. 3, зависимость вязкости систем ЭО + АР от содержания активных разбавителей разной природы хорошо описывается в полулогарифмических координатах линейной функцией.

Несмотря на снижение вязкости ЭО при введении 0,3 об. д. АР до 0,65—5,5 Па·с, вязкость этих эпоксидных связующих при 20 °С в ~8—10 раз выше, чем требуется для качественной пропитки волокнистых наполнителей (0,1—0,2 Па·с).

Дальнейшего снижения вязкости систем ЭО + АР можно достичь при повышении температуры до 80 °С. Значения вязкости систем ЭО + АР были получены для всех изученных составов и при повышенных температурах: 40; 60 и 80 °С. В качестве примера на рис. 4

приведена зависимость $\ln \eta_{см}$ для систем ЭД-20 + ДЭГ-1 и DER-330 + ДЭГ-1 от содержания активного разбавителя при разных температурах. Установлено, что вязкость для систем ЭО + (0,1—0,2) об. д. АР при температурах 60—70 °С достигает значений, которые не превышают ~0,2 Па·с.

Таким образом, поставленная цель по снижению вязкости систем ЭО + АР достигается в результате введения 0,2 об. д. АР и повышения температуры пропитки волокнистых наполнителей до 60—70 °С.

Наиболее эффективным с точки зрения снижения вязкости ЭО является Л-201Б, который при содержании 0,2 об. д. и при 50 °С снижает вязкость систем до требуемых значений (ниже 0,2 Па·с).

При 60 °С и выше (до 80 °С) все исследуемые системы ЭО + АР на основе ЭД-20 и DER-330 будут удовлетворять требованиям по вязкости (менее 0,2 Па·с), предъявляемым к пропиточным связующим. Отметим, что уже при 70 °С все системы ЭО + 0,1 об. д. АР достигают значения вязкости ниже 0,1 Па·с, что способствует каче-

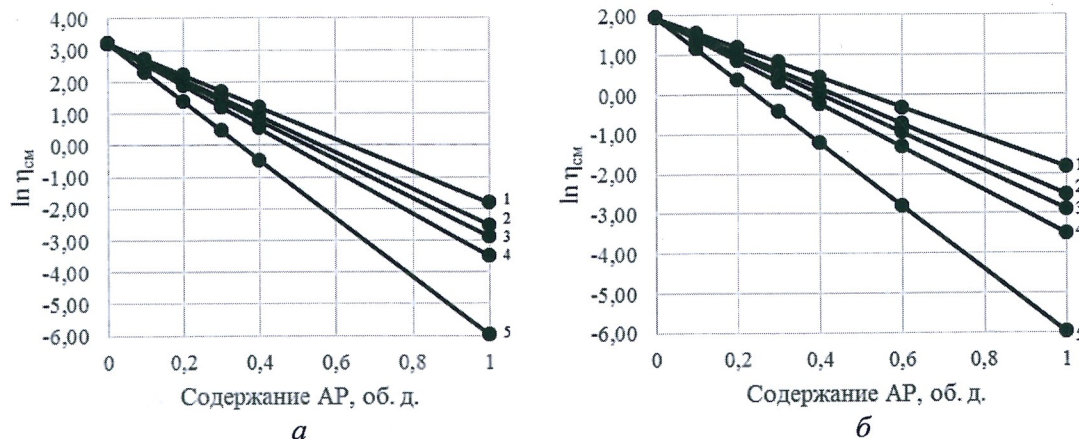


Рис. 3. Зависимости $\ln \eta_{см}$ для систем ЭД-20 + АР (а) и DER-330 + АР (б) при 20 °С от содержания активных разбавителей Л-703 (1), Л-Э-181 (2), Л-ДЭГ-1 (3), ЛТ-301 (4), Л-201Б (5)

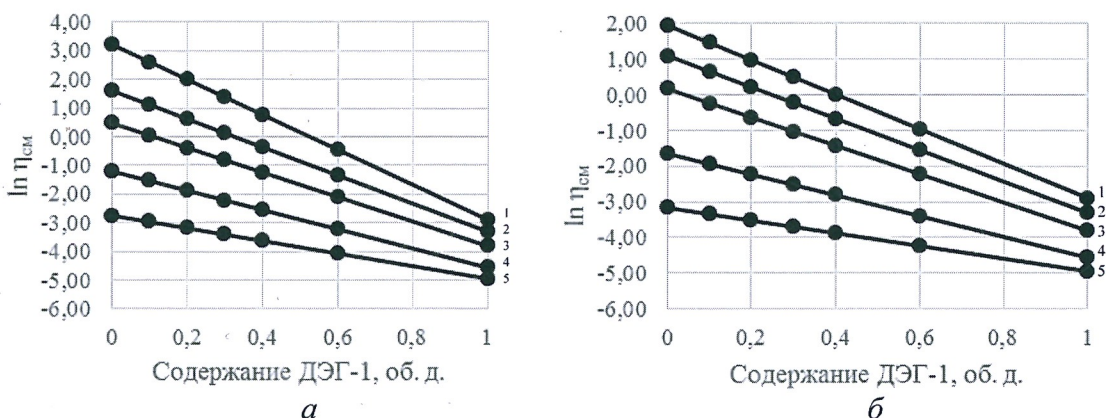


Рис. 4. Зависимости $\ln \eta_{см}$ для систем ЭД-20 + ДЭГ-1 (а) и DER-330 + ДЭГ-1 (б) от содержания активного разбавителя при температурах, °С: 1 — 20; 2 — 30; 3 — 40; 4 — 60; 5 — 80

ственной пропитке волокнистой структуры наполнителей.

Получение требуемых значений вязкости (не более 0,2 Па·с) для систем ЭО + АР, используемых для пропитки волокнистых наполнителей, возможно за счет введения ~ 0,2 об. д. АР и повышения температур до 60–70 °С.

Для оптимизации режимов пропитки при формировании армированных изделий необходимо исследовать реокинетику процесса и нарастание вязкости во времени при отверждении систем ЭО + АР в присутствии отвердителей разной природы при повышенных температурах.

Заключение

Исследованы реологические характеристики эпоксидных олигомеров ЭД-20 и DER-330, активных разбавителей — Лапролата и Лапроксидов различного строения, молекулярной массы, функциональности и систем на основе ЭО + АР разного состава в интервале температур 20–80 °С.

Установлено, что для снижения вязкости ЭО целесообразно вводить до ~ 0,2 об. д. Лапроксидов (Лапролата) разного строения, функциональности и содержания эпоксидных групп.

Повышение температуры до 60–70 °С позволяет получать низковязкие эпоксидные связующие на основе смесей ЭО + 0,2 об. д. АР с вязкостью ниже 0,1–0,2 Па·с, при которой обеспечивается качественная пропитка волокнистых наполнителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трофимов А.Н., Симонов-Емельянов И.Д. и др. Организация процессов пропитки волокнистых заготовок полимерными связующими при изготовлении конструкций безавтоклавными методами формования // Конструкции из композиционных материалов. 2017. № 4. С. 7–19.
2. Малкин А.Я. Реология в процессах образования и превращения полимеров: Учеб. пособие. М.: Химия, 1985. 240 с.
3. Каталог продукции ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.macromer.ru/product/him/komponenty-dlya-lakokrasochnoj-promyshlennosti/aktivnye-razbaviteli-marki-laproxsid/> (дата обращения: 26.05.2019).
4. http://www.macromer.ru/catalog/Epoksi_smoli_i_sistemi/Glitsidilovie_efiri_aktivnie_razbaviteli_smol/Aktivnie_razbaviteli_marki_Laproxsid/
5. Петрова А.П., Мальшева Г.В. Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги: Учеб. пособие. М.: ВИАМ, 2018. 742 с.
6. Дебердеев Т.Р., Гарипов Р.М., Сычова М.В., Улитин Н.В., Фомин А.А., Иржак В.И. Описание топологической структуры модифицированных циклокарбонатом эпоксиаминных систем // Вестник Казанского технологического университета. 2008. № 5. С. 112–118.
7. Дебердеев Т.Р., Гарипова Л.Р., Гарипов Р.М., Иржак В.И. Моделирование процесса отверждения эпоксиаминных композиций, содержащих активные модификаторы // Сб.: Структура и динамика молекулярных систем. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 2003. Вып. 10. Ч. 1.
8. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров. СПб.: Научные основы и технологии, 2013. 216 с.