

УДК 678.021

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ, УСАДКИ И ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Г.И. Ездаков<sup>1</sup>, канд. техн. наук, Д.А. Трофимов<sup>2</sup>, канд. техн. наук, А.М. Хорт<sup>1</sup>, д-р техн. наук, И.Д. Симонов-Емельянов<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО МИРЭА — Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова) (Москва, 119454, Россия;

\*e-mail: igor.simonov1412@gmail.com)

<sup>2</sup>Акционерное общество «НПО Стеклопластик имени Н.Н. Трофимова» (Московская обл., 141551, г. о. Солнечногорск, р. п. Андреевка, Россия)

Поступила в редакцию 12.11.2024

Принята после доработки 12.12.2024

Принята к публикации 17.01.2025

DOI: 10.31044/1813-7008-2025-0-4-24-30

В работе приведены данные по кинетике процесса отверждения эпоксидного олигомера аминным отвердителем по диэлектрической проницаемости в сравнении с протеканием усадочных процессов и нарастанием остаточных напряжений.

Показано, что полученные разными методами данные (диэлектрическая проницаемость, усадка и остаточные напряжения) по кинетике отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА позволяют судить о протекании химической реакции только в кинетической области и практически не затрагивают диффузионную область.

Установлено, что результаты по кинетике реакции отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА по диэлектрической проницаемости и объемной усадке хорошо коррелируют между собой.

Запаздывание во времени нарастания остаточных напряжений по сравнению с диэлектрической проницаемостью и объемной усадкой указывает на связь этих процессов и их релаксационную природу.

Для снижения уровня остаточных напряжений в диффузионной области (от 11 до 22 ч) в технологическом процессе отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА следует применять термообработку с повышением температуры до 80–100 °С, увеличивая скорость релаксационных процессов, практически при постоянной объемной усадке.

**Ключевые слова:** эпоксидные олигомеры, аминные отвердители, кинетика отверждения, методы исследования.

**П**ри отверждении эпоксидных олигомеров аминными соединениями в результате химической реакции происходит формирование трехмерной структуры во времени [1–4].

Как показано в работе [2], различные методы оценки кинетики химической реакции отверждения эпоксидных олигомеров позволяют описывать этот процесс с разных позиций, фиксируя реакцию формирования трех-

мерной структуры на различные внешние воздействия.

Оценка кинетики отверждения эпоксидных олигомеров по данным диэлектрической проницаемости является достаточно перспективным неразрушающим методом, и при наличии многочисленных датчиков возможно рассмотрение прохождения реакции в конструкциях большого размера и сложной конфигурации. Кинетика реакции в этом случае

зависит от взаимодействия полярных функциональных групп и уменьшения в этой связи диэлектрической проницаемости [2].

Кинетика объемной усадки в процессе прохождения химической реакции отверждения эпоксидных олигомеров связана с уменьшением межмолекулярного расстояния, формированием непрерывного каркаса с трехмерной структурой в объеме [4, 5].

При усадке структуры и неполной релаксации напряжений наблюдается в процессе реакции отверждения эпоксидных олигомеров нарастание так называемых остаточных напряжений, которые могут достигать высоких значений, что приводит к растрескиванию и разрушению изделий [6–8].

Намного сложнее получить полную картину усадки и остаточных напряжений на криволинейных поверхностях сложных изделий.

В связи с этим представляет несомненный интерес провести сравнение данных по кинетике отверждения эпоксидного олигомера аминным отвердителем по диэлектрической проницаемости, а также по усадке и нарастанию остаточных напряжений в кинетической и диффузионных областях реакции.

В качестве объекта исследования была выбрана система на основе эпоксидной смо-

лы марки ЭД-20 (ГОСТ 10587–84, «Завод им. Я.М. Свердлова», Россия) с эпоксидным числом 20–22,5% (мас.), молекулярной массой 350–430, плотностью при 20 °С 1,12–1,14 г/см<sup>3</sup> и вязкостью при 25 °С 12–25 Па·с, а также отвердителя аминного типа — триэтилентетрамин ТЭТА (Dow Chemicals, США) с вязкостью 30 мПа·с, плотностью 0,995 г/см<sup>3</sup> и эквивалентной массой аминогрупп 24 г/экв. Содержание отвердителя рассчитывали исходя из расхода функциональных групп.

Кинетику реакции отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА изучали по диэлектрической проницаемости (по разработанной методике [2]), усадке (ГОСТ Р 57593–2017 на специальном dilatометре [5]) и нарастанию остаточных напряжений (ГОСТ 13036–67, метод Санжаровского [7]) во времени.

На кинетической кривой фиксировали основные точки (время) перехода системы ЭД-20 + ТЭТА в гелеобразное состояние ( $t_r \approx 1,5$  ч), реакции из кинетической в диффузионную область ( $t_d \approx 11$  ч) и время полного отверждения системы ( $t_k \approx 22$  ч) [4].

На рис. 1–3 приведены зависимости диэлектрической проницаемости, объемной усадки и остаточных напряжений при отверждении системы ЭД-20 + ТЭТА при 20 °С от времени.

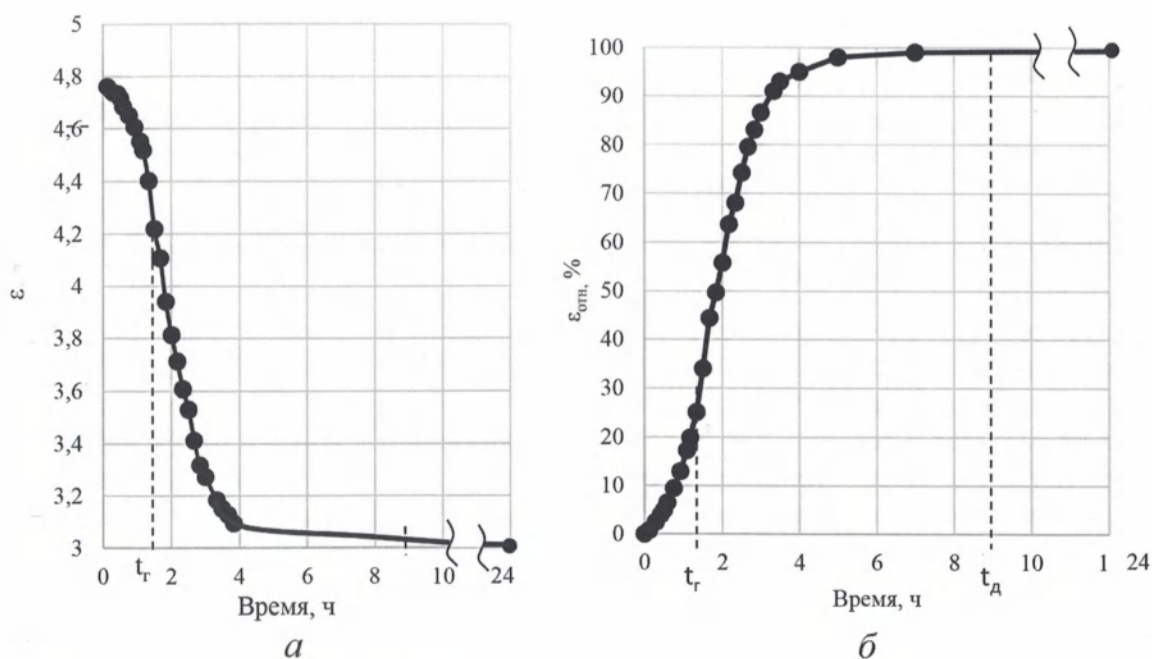


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и относительного изменения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_{отн}$ ) (б) для системы ЭД-20 + ТЭТА от времени отверждения при 20 °С

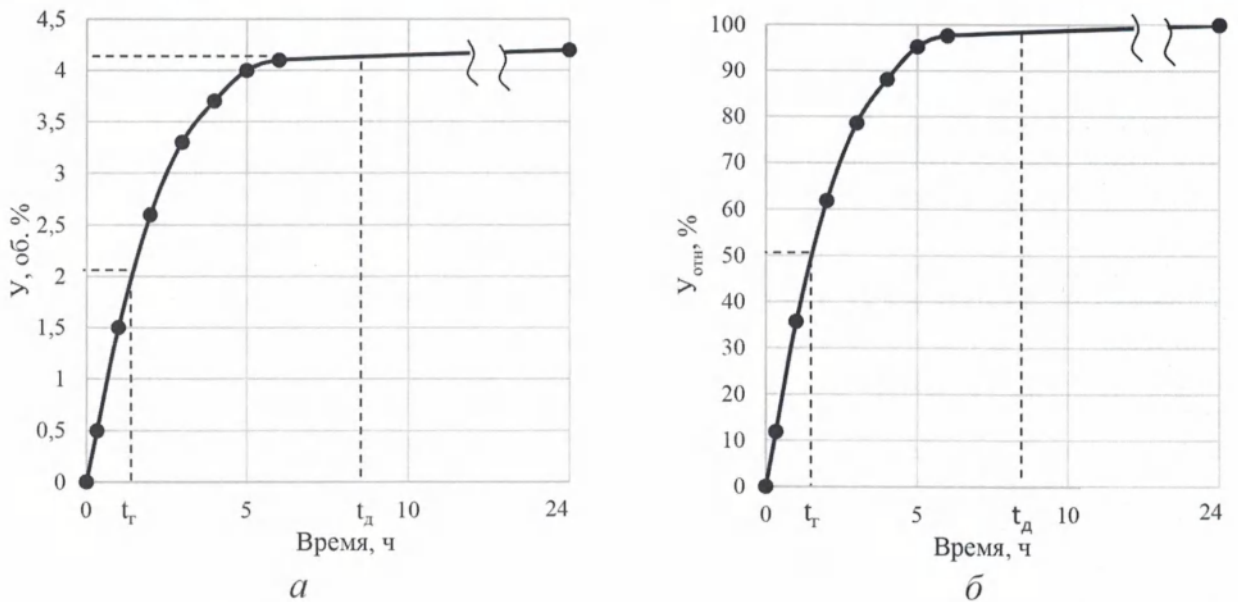


Рис. 2. Зависимость объемной усадки (а) и относительного изменения усадки (б) системы ЭД-20 + ТЭТА от времени отверждения при 20 °С

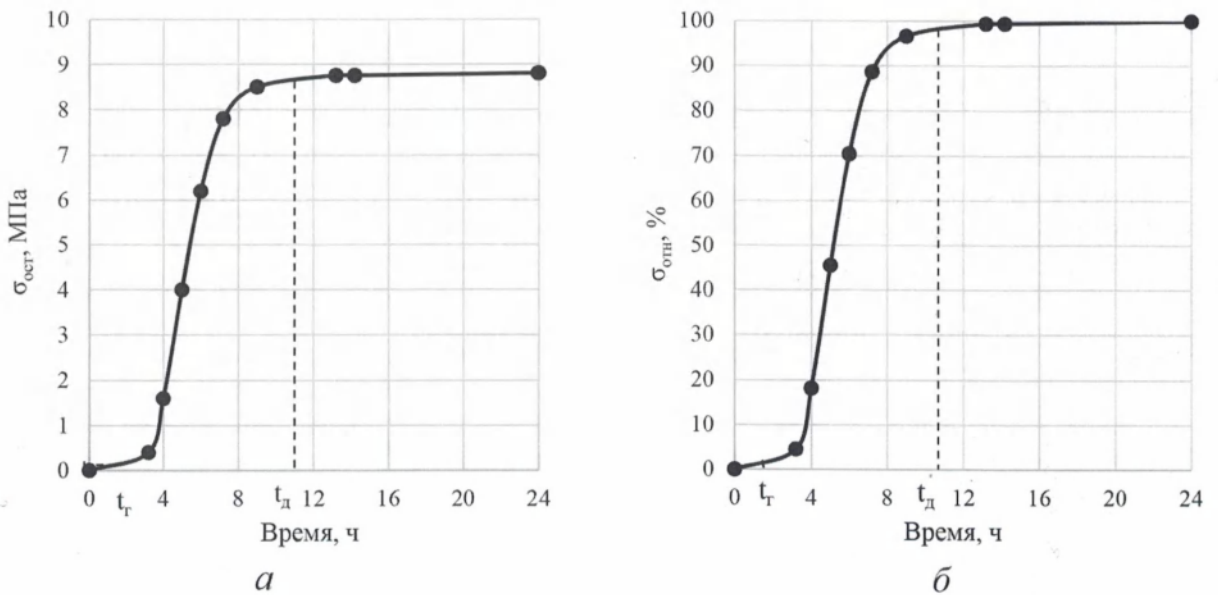


Рис. 3. Зависимость остаточных напряжений (а) и относительного изменения ( $\sigma_{отн.}$ ) остаточных напряжений (б) для системы ЭД-20 + ТЭТА от времени отверждения при 20 °С

Диэлектрическая проницаемость в процессе химической реакции отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА снижается с 4,8 до 3,1 в течение ~4 ч. Далее в течение 20 ч диэлектрическая проницаемость снижается всего до ~3, достигая своего конечного значения. Следовательно, по данным диэлектрической проницаемости о кинетике отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА и гелеобразования ( $t_r = 1,5$  ч) можно судить только в кинетической области ( $t_d = 11$  ч) реакции.

Объемная усадка в процессе отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА возрастает до 4,1% за ~6 ч (~99%), а при точке гелеобразования ее значение достигает ~50% от максимальной усадки. Полное отверждение по данным объемной усадки и ее максимальное значение достигаются за ~22 ч и составляет 4,2%. Усадка системы при времени отверждения с 7 до 22 ч (за 15 ч) возрастает всего на ~0,1%.

Это связано с формированием устойчивого каркаса трехмерной структуры системы

ЭД-20 + ТЭТА уже в кинетической области (11 ч) реакции отверждения.

Остаточные напряжения начинают проявлять себя только после 4 ч отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА. Резкий рост остаточных напряжений с 1,5 до 8,5 МПа (на ~85%) наблюдается в области от 4 до 10 ч, т.е. в кинетической области реакции. Максимальный уровень остаточных напряжений (~9 МПа) достигается за 16 ч отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА.

Ниже приведены результаты сравнения кинетики отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА от времени по данным диэлектрической проницаемости и объемной усадки.

На рис. 4 представлены зависимости диэлектрической проницаемости и кривые объемной усадки от времени отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА.

На начальном участке отверждения (до ~2 ч) системы ЭД-20 + ТЭТА (см. рис. 4) практически до точки гелеобразования ( $t_g \sim 1,5$  ч) процесс объемной усадки несколько опережает нарастание диэлектрической проницаемости (до ~50%), что указывает на большую чувствительность системы к изменению объемной усадки при отверждении.

В начальной области уменьшение свободного объема в результате образования межмо-

лекулярных связей в системе ЭД-20 + ТЭТА идет с большей скоростью, чем разрушение диполей в результате химической реакции между полярными группами.

Процесс нарастания объемной усадки и снижение диэлектрической проницаемости завершаются практически одновременно за 5—6 ч отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА в кинетической области реакции, при этом достигается 95—99% от конечного значения показателя.

В диффузионной области изменения диэлектрической проницаемости и объемной усадки (с 11 до 22 ч) практически незначительны и достигают всего 1—5%.

Таким образом, диэлектрическая проницаемость и объемная усадка системы ЭД-20 + ТЭТА при отверждении позволяют судить о кинетической области реакции с разных точек зрения: с позиции уменьшения свободного объема жидкой системы и ее перехода в твердый продукт, а также разрушения диполей и образования новых связей при реакции эпоксидных групп с аминами.

Следует отметить, что результаты по кинетике реакции отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА по диэлектрической проницаемости и объемной усадке хорошо коррелируют между собой.

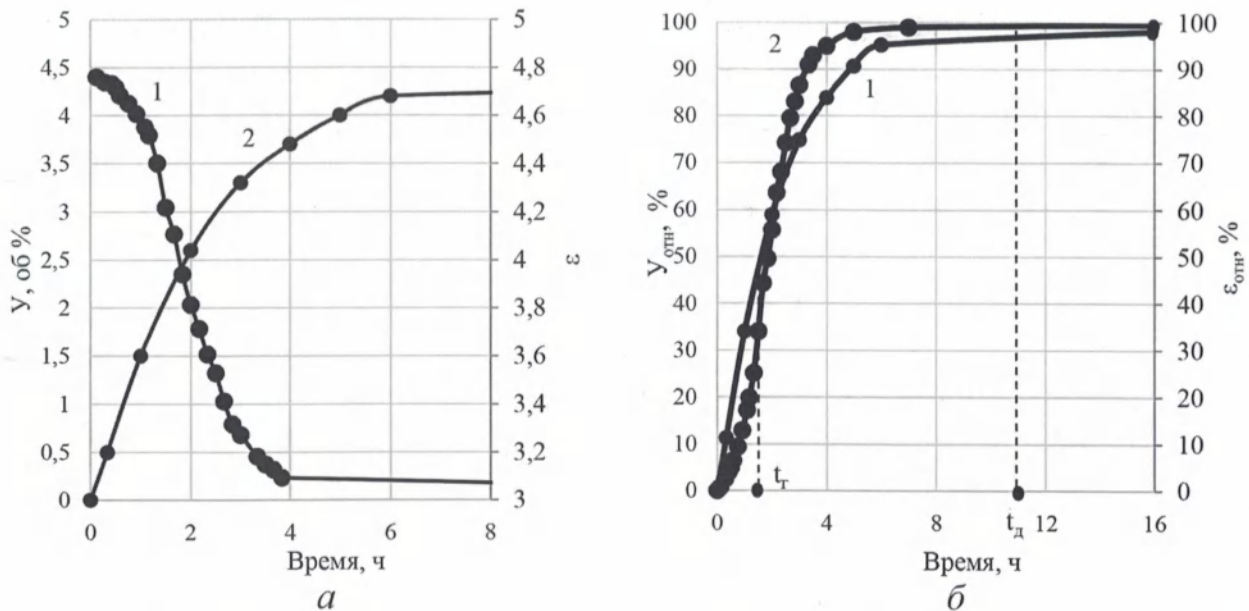


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости (1) и объемной усадки (2) для системы ЭД-20 + ТЭТА от времени отверждения при 20 °С: а — диэлектрическая проницаемость (1) и объемная усадка (2); б — относительное изменение диэлектрической проницаемости (1) и объемная усадка (2)

Усадка системы ЭД-20 + ТЭТА при отверждении приводит к возникновению остаточных напряжений. На рис. 5 приведены результаты сравнения кинетики отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА от времени по данным диэлектрической проницаемости и остаточным напряжениям.

Сравнивая кинетику отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА по диэлектрической проницаемости и остаточным напряжениям, можно отметить главную особенность, заключающуюся в их временном различии. Так, реакция по диэлектрической проницаемости практически полностью заканчивается за ~4 ч, при этом уровень остаточных напряжений составляет не более 5% от максимального. Практически до точки гелеобразования ( $t_g = 1,5$  ч) в жидкой системе ЭД-20 + ТЭТА напряжения полностью релаксируют и их уровень равен нулю. Остаточные напряжения начинают проявлять себя только при достижении точки гелеобразования и формировании трехмерного структурного каркаса при отверждении, когда объемная усадка уже достигает ~80%.

Резкий рост остаточных напряжений с 2 до 95% происходит в области 4–8 ч, и это не связано с изменением диэлектрической проницаемости (до ~4 ч). Для определения ки-

нетики отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА по данным диэлектрической проницаемости необходима ее высокая подвижность, в которой могут перемещаться диполи достаточно большого размера, при этом происходит полная релаксация напряжений.

Следует отметить, что скорости нарастания диэлектрической проницаемости и остаточных напряжений практически одинаковы, что связано с подвижностью различных элементов структуры.

Механизм возникновения остаточных напряжений при отверждении системы ЭД-20 + ТЭТА связан с уменьшением свободного объема, благодаря неравномерной по объему усадке системы, вследствие неравномерного распределения отвердителя и реакции по объему, а также неполного прохождения релаксационных процессов.

На рис. 6 приведены зависимости объемной усадки и нарастания остаточных напряжений в системе ЭД-20 + ТЭТА от времени отверждения.

Объемная усадка является основным источником возникновения остаточных напряжений при отверждении системы ЭД-20 + ТЭТА. До точки гелеобразования ( $t_g = 1,5$  ч) остаточные напряжения полностью

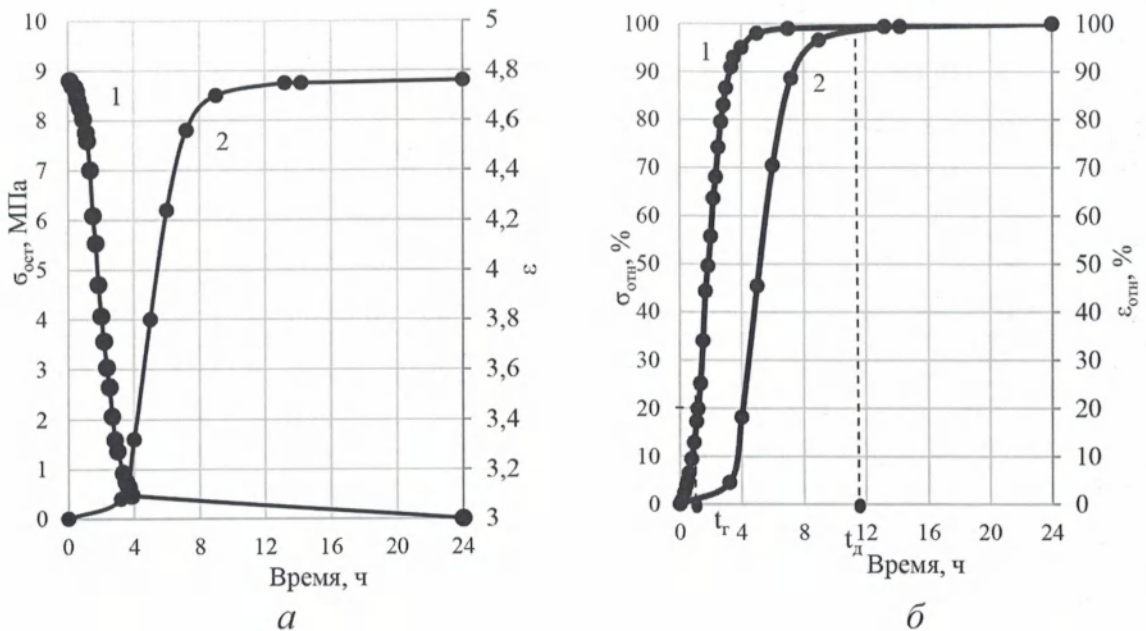


Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости (1) и остаточных напряжений (2) для системы ЭД-20 + ТЭТА от времени отверждения при 20 °С:

а — диэлектрическая проницаемость (1) и остаточные напряжения (2); б — относительное изменение диэлектрической проницаемости (1) и остаточные напряжения (2)

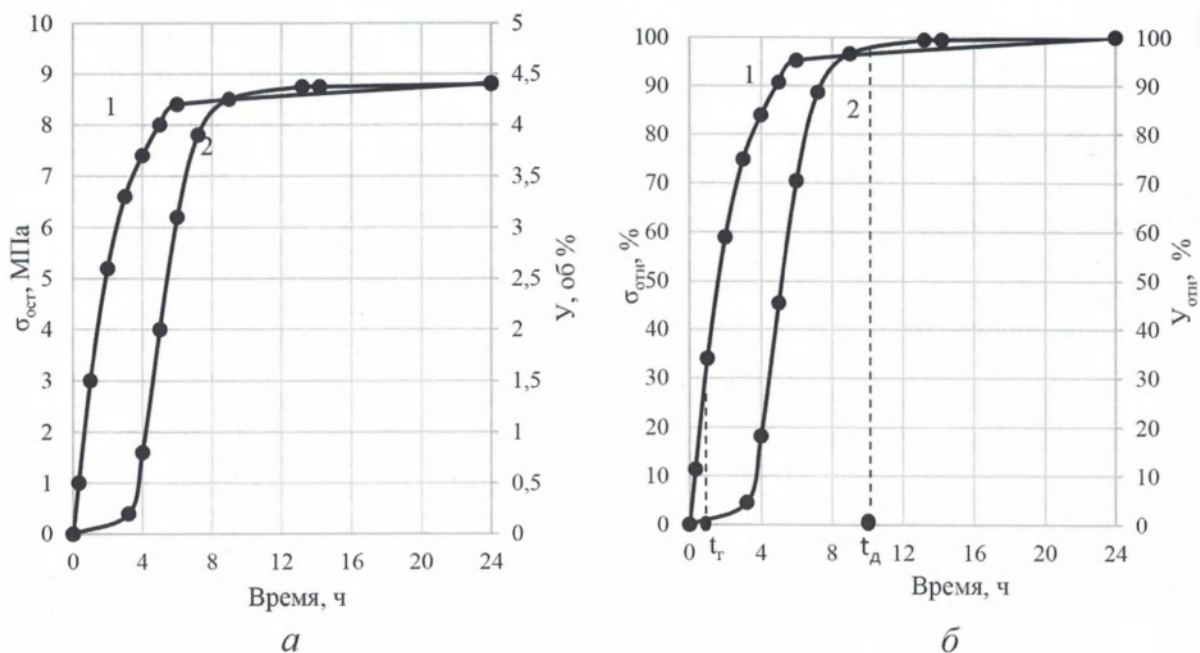


Рис. 6. Зависимость объемной усадки (1) и остаточных напряжений (2) для системы ЭД-20 + ТЭТА от времени отверждения при 20 °С:

а — объемная усадка (1) и остаточные напряжения (2); б — относительное изменение объемной усадки (1) и остаточные напряжения (2)

компенсируются релаксационными процессами в жидкой среде системы ЭД-20 + ТЭТА. При объемной усадке до ~80% уровень остаточных напряжений не превышает ~0,5 МПа, и это составляет не более 5% от максимального значения. Только формирование объемного каркаса в системе ЭД-20 + ТЭТА (усадка более ~70%) приводит к резкому росту уровня остаточных напряжений.

Резкий рост остаточных напряжений происходит в области от 80 до 95% объемной усадки, причем скорость их нарастания значительно превышает скорость усадочных процессов.

Все эти процессы происходят в кинетической области химической реакции отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА (до ~11 ч). Запаздывание во времени нарастания остаточных напряжений по сравнению с диэлектрической проницаемостью и объемной усадкой указывает на связь этих процессов и их релаксационную природу.

Для снижения уровня остаточных напряжений в диффузионной области (от 11 до 22 ч) в технологическом процессе отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА следует применять термообработку с повышением температуры

до 80—100 °С, увеличивая скорость релаксационных процессов, практически при постоянной объемной усадке.

### Заключение

В работе приведены данные по кинетике процесса отверждения эпоксидного олигомера аминным отвердителем по диэлектрической проницаемости в сравнении с протеканием усадочных процессов и нарастанием остаточных напряжений.

Представленные данные и зависимости по кинетике отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА, полученные разными методами (диэлектрическая проницаемость, усадка и остаточные напряжения), позволяют судить о протекании химической реакции только в кинетической области и практически не затрагивают диффузионную область.

Проведено сравнение полученных зависимостей, и предлагаются технологические рекомендации по снижению остаточных напряжений при отверждении системы ЭД-20 + ТЭТА.

*Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Российского технологического*

ского университета, Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова в рамках инициативной темы рег. № НИР 195-ИТХТ. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

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

При написании статьи технологии искусственного интеллекта не применялись.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иржак В.И. Эпоксидные полимеры и нанокompозиты. Черноголовка: «Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН», 2021. 319 с.
2. 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.
3. Симонов-Емельянов И.Д. и др. Особенности реокинетики процесса отверждения диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок аминным отвердителем // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 3. С. 102–107.
4. Загордонский В.П., Аксиментьева Е.И., Загорский П.М. Кинетические закономерности тепловыделения и расходования эпоксидных групп при отверждении эпоксиаминных композиций // ВМС. Серия Б. 1990. № 2. С. 200–205.
5. Симонов-Емельянов И.Д. и др. Влияние молекулярной массы диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок на кинетику усадки при отверждении // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2011. Т. 6. № 4. С. 89–92.
6. Бресская А.Д., Трофимов Д.А., Шалгунов С.И., Симонов-Емельянов И.Д. Кинетика усадки при отверждении и оптимизация составов эпоксидных олигомеров с активными разбавителями // Пластические массы 2022. № 1–2. С. 16–19.
7. Трофимов Д.А., Бресская А.Д., Шалгунов С.И., Симонов-Емельянов И.Д. Кинетика нарастания и уровень остаточных напряжений при отверждении эпоксидных олигомеров с активными разбавителями // Пластические массы. 2022. № 3–4. С. 34–37.
8. Senturia S.D., Sheppard N.F., Lee H.L., Day D.R. In-situ measurement of the properties of curing systems with microdielectrometry // The Journal of Adhesion. 1982. V. 15. No 1. P. 69–90.

### Уважаемые авторы!

Со второго полугодия 2018 г. (с № 7/2018) статьям, опубликованным в научных журналах ООО «Наука и технологии», на основании договора с фирмой Crossref/NEICON присваивается индекс DOI.

Загрузку метаданных статьи в базу Crossref осуществляет сам автор по инструкции, приведенной на сайте <http://elpub.ru>. Необходимые для загрузки дополнительные данные и инструкции редакция передает автору по e-mail после выпуска очередного номера журнала.

Загруженный в Crossref индекс DOI следует указывать при цитировании статьи в списках литературы.