

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-3-47-57>

УДК 678.026



Исследование поверхностного натяжения и углов смачивания для создания эффективных полимерных связующих на основе эпоксидных олигомеров с активными разбавителями

**А.Д. Бресская^{1,*}, Д.А. Трофимов¹, И.Д. Симонов-Емельянов¹,
С.И. Шалгунов², В.И. Соколов²**

¹МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

²АО «НПО Стеклопластик», Московская область, Андреевка, 141551 Россия

*Автор для переписки, e-mail: angelinabresskaya@gmail.com

Цели. Определение поверхностного натяжения, статического и динамического углов смачивания при разных температурах для эпоксидных олигомеров марок ЭД-20 и DER-330; для активных разбавителей – алифатических соединений на основе глицидиловых эфиров – Лапроксидов и Лапролата разной структуры, функциональности, молекулярной массы, вязкости; а также для систем, состоящих из эпоксидных олигомеров и активных разбавителей разного состава. Также целью являлось создание эффективных полимерных связующих (матриц) для композитов.

Методы. В качестве объектов исследования использовали эпоксидные олигомеры марок ЭД-20 и DER-330; активные разбавители – Лапроксиды (201Б, ДЭГ-1, Э-181, 703) и Лапролат 301; а также системы эпоксидный олигомер + Лапроксид (Лапролат) разных составов. Поверхностное натяжение, статический и динамический углы смачивания определяли методом Вильгельми и методом отрыва кольца на полуавтоматическом тензиометре при разных температурах (20–60 °С). Статический угол смачивания измеряли на тонкой пластине из алюмоборосиликатного стекла. Значения динамического угла смачивания определяли на установке для измерения поверхностного натяжения, разработанной АО «НПО Стеклопластик».

Результаты. Определены значения поверхностного натяжения, углов статического и динамического смачивания для эпоксидных олигомеров ЭД-20 и DER-330, Лапроксидов 201Б, ДЭГ-1, Э-181, 703 и Лапролата 301, а также для смешанных систем при температурах от 20 до 60 °С. Рассчитаны скорости пропитки армирующих волокнистых наполнителей эффективными связующими на основе смешанных систем. Показано, что при введении в эпоксидные олигомеры Лапроксидов (Лапролата), поверхностное натяжение снижается, углы смачивания уменьшаются, температура повышается, в результате чего скорость пропитки возрастает в 10–20 раз.

Выводы. Повышение температуры от 20 до 60 °С приводит к снижению поверхностного натяжения систем, состоящих из эпоксидных олигомеров и активных разбавителей, практически в 2 раза. Углы смачивания изменяются всего на 4°–7°, существенно улучшается качество пропитки, скорость пропитки увеличивается в 10–20 раз.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, активные разбавители, алифатические соединения на основе глицидиловых эфиров, Лапроксиды, Лапролат, поверхностное натяжение, статический и динамический углы смачивания, пропитка армирующих волокнистых наполнителей.

Для цитирования: Бресская А.Д., Трофимов Д.А., Симонов-Емельянов И.Д., Шалгунов С.И., Соколов В.И. Исследование поверхностного натяжения и углов смачивания для создания эффективных полимерных связующих на основе эпоксидных олигомеров с активными разбавителями. *Тонкие химические технологии.* 2020;15(3):47-57. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-3-47-57>

Investigation of surface tension and contact angles for effective polymer binders based on epoxy oligomers and active diluents

Angelina D. Bresskaya^{1,*}, Dmitry A. Trofimov¹, Igor D. Simonov-Emel'yanov¹, Sergey I. Shalgunov², Vladimir I. Sokolov²

¹MIREA – Russian Technological University (M. V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

²NPO Stekloplastik, Andreevka, Moscow oblast, 141551 Russia

*Corresponding author, e-mail: angelinabresskaya@gmail.com

Objectives. This study focused on the quantification of the surface tension and the static and dynamic contact angles of epoxy oligomers, active diluents, and their mixtures of various compositions at different temperatures. The active diluents were aliphatic compounds based on glycidyl ethers, namely laproxides and a laprolate of different structure, functionality, molecular weight, and viscosity. Moreover, the preparation of effective polymer binders (matrices) for composites was explored.

Methods. In this study, the epoxy oligomers ED-20 and DER-330, laproxides 201B, DEG-1, E-181, and 703, laprolate 301, and their mixtures in various compositions were investigated. Their surface tension and the static and dynamic contact angles were determined by the Wilhelmy plate and ring methods on a semiautomatic tensiometer at different temperatures (20–60 °C). The static contact angle was measured on a thin aluminum borosilicate glass plate, and the dynamic contact angles were determined using an installation for measuring surface tension developed by NPO Stekloplastik.

Results. The surface tension and static and dynamic contact angles were obtained for all epoxy oligomers and active diluents, as well as for their mixtures at 20–60 °C. For binders based on systems of epoxy oligomers and active diluents, the impregnation rate of fiber reinforcement was also calculated. The introduction of laproxides or laprolates into the epoxy oligomers led to a decrease in surface tension and contact angles, while the increase in temperature increased the impregnation rate by 10–20 times.

Conclusions. The temperature increase from 20 to 60 °C resulted in a decrease in the surface tension of mixed systems of epoxy oligomers and active diluents by almost two times. In addition, the contact angles changed by only 4°–7°, while the impregnation was significantly improved and the corresponding rate increased by 10–20 times.

Keywords: epoxy oligomers, active diluents, glycidyl ether-based aliphatic compounds, laproxides, laprolate, surface tension, static and dynamic contact angles, impregnation of fiber reinforcement.

For citation: Bresskaya A.D., Trofimov D.A., Simonov-Emel'yanov I.D., Shalgunov S.I., Sokolov V.I. Investigation of surface tension and contact angles for effective polymer binders based on epoxy oligomers and active diluents. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(3):47-57 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-3-47-57>

ВВЕДЕНИЕ

При создании стеклопластиков различного назначения с целью регулирования физико-химических, технологических и эксплуатационных характеристик эпоксидных связующих в состав вводят различные по природе модификаторы [1, 2]. Несомненный интерес представляет использование в качестве модификаторов эпоксидных олигомеров (ЭО) алифатических соединений на основе глицидиловых эфиров, содержащих эпоксидные группы. Это так называемые Лапроксины, а также Лапролаты¹, которые хорошо совмещаются с эпоксидными олигомерами [3, 4]. Лапроксины и Лапролаты являются активными растворителями–разбавителями (АР) и при отверждении встраиваются в трехмерную структуру эпоксидного полимера [5, 6], что исключает стадию удаления растворителя (сушки) при получении стеклопластиков. В работах [7–10] показано влияние Лапроксинов и Лапролатов на кинетику объемной усадки и напряжений при отверждении, физические свойства, деформационное поведение и молекулярную структуру эпоксидных матриц.

При проектировании составов эпоксидных связующих и при расчете пропитки армирующих волоконистых наполнителей необходимо иметь данные об угле смачивания и поверхностном натяжении [11]. Однако в литературе отсутствуют сведения о поверх-

ностном натяжении и статическом угле смачивания различных поверхностей для АР и систем на основе эпоксидного олигомера с активными разбавителями (ЭО–АР). Данные о динамическом угле смачивания для полимерных эпоксидных связующих, ЭО, АР и систем ЭО–АР в литературе также отсутствуют.

Целью настоящей работы является исследование поверхностного натяжения (σ), статического ($\theta_{ст}$) и динамического ($\theta_{дин}$) углов смачивания Лапроксинов и Лапролатов, а также систем ЭО–АР разных составов при температурах от 20 до 60 °С для создания эффективных полимерных связующих на основе ЭО марок ЭД-20 и DER-330 с АР с высокой скоростью пропитки армирующих стекловолоконистых систем.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использованы: эпоксидные олигомеры марок ЭД-20 (Завод имени Я.М. Свердлова, Россия) и DER-330 (DOW Chemicals, CAS Number 25036-25-3/1330-20-7 (100-41-4), США); Лапроксины марок 201Б (Л-201Б), ДЭГ-1 (Л-ДЭГ-1), Э-181 (Л-Э-181), 703 (Л-703); Лапролат 301 (ЛТ-301) (НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева, Россия). Также использовали системы ЭО и Лапроксид (Лапролат) разных составов. В табл. 1 приведены основные характеристики исходных ЭО и АР – Лапроксинов и Лапролата.

Таблица 1. Характеристики ЭО и АР
Table 1. Characteristics of EO and AD

Марка ЭО или АР ² Brand of EO or AD ²	M_{cp} , г/моль M_w , g/mol	ρ , г/см ³ ρ , g/cm ³	Функциональность N , ед. Functionality N , units	Содержание эпоксидных групп, масс. % Epoxy content, wt %	Вязкость η при 25 °С, мПа·с Viscosity η at 25 °С, mPa·s
Эпоксидный олигомер DER-330 Epoxy oligomer DER-330	340	1.16	2	23.2–24.4	5–7*
Эпоксидный олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10587-84 ³) Epoxy oligomer ED-20 (GOST 10587-84 ³)	410	1.17	2	20.0–22.5	20–25*
Лапроксид 201 Б (ТУ 2225-037-10488057-2007) Laproxide 201 B (TU 2225-037-10488057-2007)	130	1.01	1	≥25.0	≤2.5

¹ Каталог продукции ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева». URL: <http://www.macromer.ru/product/him/komponenty-dlya-lakokrasochnoj-promyshlennosti/aktivnye-razbaviteli-marki-laproxid/> (дата обращения 26.05.2019) [Catalogue of products. NPP Makromer. Available from: <http://www.macromer.ru/product/him/komponenty-dlya-lakokrasochnoj-promyshlennosti/aktivnye-razbaviteli-marki-laproxid/> (Accessed May 26, 2019) (in Russ.).]

² Каталог продукции ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева». URL: <http://www.macromer.ru/product/him/komponenty-dlya-lakokrasochnoj-promyshlennosti/aktivnye-razbaviteli-marki-laproxid/> (дата обращения 26.05.2019) [Catalogue of products. NPP Makromer. Available from: <http://www.macromer.ru/product/him/komponenty-dlya-lakokrasochnoj-promyshlennosti/aktivnye-razbaviteli-marki-laproxid/> (Accessed May 26, 2019) (in Russ.).]

³ ГОСТ 10587-84. Смолы эпоксидно-диановые неотвержденные. Технические условия (с Изменением N 1). М.: Издательство стандартов, 1989. [GOST 10587-84. Uncured epoxy resins. Specifications (amended). Moscow: Standard Publishing, 1989 (in Russ.).]

Таблица 1. Окончание
Table 1. Continued

Марка ЭО или АР Brand of EO or AD	M_{sp} , г/моль M_w , g/mol	ρ , г/см ³ ρ , g/cm ³	Функциональность N , ед. Functionality N , units	Содержание эпоксидных групп, масс. % Epoxy content, wt %	Вязкость η при 25 °С, мПа·с Viscosity η at 25 °С, mPa·s
Лапроксид ДЭГ-1 (ТУ 2225-053-10488057-2010) Laproxide DEG-1 (TU 2225-053-10488057-2010)	218	1.02	2	≥24.0	≤70
Лапроксид Э-181 (ТУ 2225-058-10488057-2010) Laproxide E-181 (TU 2225-058-10488057-2010)	222.5	1.25	2	25.0–30.0	≤80
Лапроксид 703 (ТУ 2226-029-10488057-98) Laproxide 703 (TU 2226-029-10488057-98)	434	1.09	3	13.6–16.5	90–160
Лапролат 301 (ТУ 2226-303-10488057-94) Laprolate 301 (TU 2226-303-10488057-94)	230	1.04	3	~2.5	≤30

* вязкость, Па·с / viscosity in Pa·s.

Поверхностное натяжение σ для ЭО, Лапроксидов, Лапролата и систем ЭО–АР определяли методом Вильгельми и методом отрыва кольца на полуавтоматическом тензиометре при разных температурах согласно ГОСТ Р 50003-92 (ИСО 304-85)⁴. Статический угол смачивания $\theta_{ст}$ измеряли в соответствии с ГОСТ 7934.2-74⁵. Для смачивания использовали тонкую пластину из алюмоборосиликатного стекла, которое полностью соответствовало составу стеклянных волокон, используемых при получении стеклопластиков. Значения динамического угла смачивания $\theta_{дин}$ для ЭО, АР и систем ЭО–АР рассчитывали по данным, полученным на установке для измерения поверхностного натяжения, разработанной АО «НПО Стеклопластик» [12].

В работе были определены поверхностное натяжение (σ), статический угол смачивания ($\theta_{ст}$) и динамический угол смачивания ($\theta_{дин}$) для ЭО и АР. Стоит отметить, что значения $\theta_{дин}$ были установлены для анализируемых веществ впервые. Параметр динамического угла смачивания позволяет рассчитывать скорость пропитки волокнистых наполнителей, пакетов и каркасов на их основе в динамическом режиме движения полимерного связующего, например, методом инфузии. В табл. 2 приведены значения σ ,

$\theta_{ст}$ и $\theta_{дин}$ для ЭО марок ЭД-20 и DER-330, а также для АР разной структуры, функциональности, молекулярной массы и вязкости.

Физико-химические характеристики (σ , $\theta_{ст}$ и $\theta_{дин}$) Лапроксидов различного строения, Лапролата и ЭО марок ЭД-20 и DER-330 существенно различаются. Это позволяет создавать системы на основе ЭО с АР (Лапроксидами или Лапролатом) разных составов и в более широких пределах варьировать характеристики и оптимизировать процессы пропитки волокнистых наполнителей. В табл. 3 приведены значения поверхностного натяжения σ для систем ЭО–АР различных составов.

С увеличением содержания активных разбавителей в ЭО до 40 об. % значение поверхностного натяжения снижается с 37.2 и 43.0 мН/м до 11.6–25.6 мН/м (в 1.5–4 раза) в зависимости от марки АР. Наибольшее снижение σ достигается для систем DER-330–Л-201Б (в 3 раза), а для ЭД-20–Л-201Б в 4 раза при содержании 40 об. % Л-201Б, что связано с низким поверхностным натяжением Лапроксида марки 201Б. Введение 40 об. % Л-ДЭГ-1 в ЭО также приводит к снижению поверхностного натяжения: для системы DER-330–Л-ДЭГ-1 до 20.7 мН/м, для ЭД-20–Л-ДЭГ-1 до 23.4 мН/м (примерно в 2 раза).

⁴ ГОСТ Р 50003-92 (ИСО 304-85). Вещества поверхностно-активные. Определение поверхностного натяжения путем вытягивания жидких пленок. М.: ИПК Издательство стандартов, 1992. [GOST P 50003-92 (ISO 304-85). Surface active agents. Determination of surface tension by drawing up liquid films. Moscow: Standard Publishing; 1992 (in Russ.).]

⁵ ГОСТ 7934.2-74. Масла часовые. Метод определения краевого угла смачивания (с Изменением N 1). Сб. стандартов. М.: Стандартинформ, 2006. [GOST 7934.2-74 Watch oils. Method for the determination of regional wetting angle (amended). Collection of Standards. Moscow: Standartinform; 2006 (in Russ.).]

Таблица 2. Поверхностное натяжение и углы смачивания для ЭО и АР при 20 °С
Table 2. Surface tension and contact angles for the EO and AD at 20 °С

Параметры Parameters	Эпоксидные олигомеры Epoxy oligomers		Лапроксиды Laproxides				Лапролат Laprolate
	DER-330 DER-330	ЭД-20 ED-20	Л-201Б L-201B	Л-ДЭГ-1 L-DEG-1	Л-181 L-181	Л-703 L-703	ЛТ-301 LT-301
σ , мН/м σ , mN/m	37.2	43.0	9.4	18.7	14.5	13.8	10.0
$\theta_{ст}^*$, ° $\theta_{ст}^*$, °	37.0	38.0	7.0	21.0	20.0	18.0	11.0
$\theta_{двн}^*$, ° $\theta_{двн}^*$, °	57.8	58.7	27.0	39.8	36.5	33.0	31.4

Таблица 3. Поверхностное натяжение для систем ЭО–АР при 20 °С*
Table 3. Surface tension of the studied EO–AD systems at 20 °С*

Содержание АР, об. % AD content, vol %	Поверхностное натяжение (σ), мН/м Surface tension (σ), mN/m				
	Л-201Б L-201B	Л-ДЭГ-1 L-DEG-1	Л-181 L-181	Л-703 L-703	ЛТ-301 LT-301
10	24.0/16.0	34.7/24.8	31.3/29.1	28.3/22.4	26.4/19.5
20	16.0/13.3	29.8/21.9	26.0/27.6	21.2/18.2	19.5/14.5
30	13.1/12.8	26.0/21.0	22.5/26.8	18.0/15.9	16.3/13.7
40	11.6/12.0	23.4/20.7	20.0/25.6	16.0/13.8	14.5/13.1

*Числитель показывает значения σ для систем ЭД-20–АР. Знаменатель показывает значения σ для систем DER-330–АР.

*The numerator in the σ values indicates the σ value obtained for the ED-20–AD systems, and the denominator indicates the σ value obtained for the DER-330–AD systems.

Остальные Лапроксиды снижают поверхностное натяжение ЭО марок ЭД-20 и DER-330 примерно в 1.5 раза. Достаточно эффективно (почти в 3 раза) уменьшается поверхностное натяжение при введении в ЭО Лапролата 301. Снижение поверхностного натяжения улучшает пропитку волокнистого наполнителя полимерным связующим на основе ЭО–АР. На рис. 1 для систем ЭД-20–АР показана зависимость поверхностного натяжения от содержания

АР при 20 °С, а также полулогарифмическая версия этой зависимости.

Из представленных на рис. 1 кривых видно, что наиболее эффективно поверхностное натяжение ЭО снижается при введении АР до 25–40 об. %. Однако известно, что введение более 20 об. % Лапроксидов (Лапролата) в ЭО нецелесообразно, так как происходит резкое снижение температуры стеклования отвержденных эпоксидных систем [8].

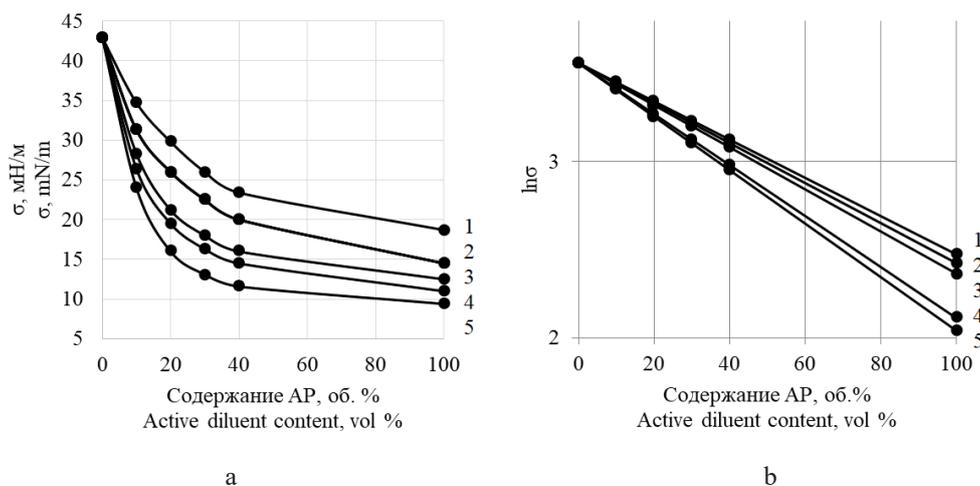


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения σ (а) и $\ln\sigma$ (б) для систем ЭД-20–АР от содержания АР:
1) Л-Э-181, 2) Л-ДЭГ-1, 3) ЛТ-301, 4) Л-703 и 5) Л-201Б при 20 °С.

Fig. 1. Dependence of the (a) σ and (b) $\ln\sigma$ parameters of the ED-20–AD systems on the content of 1) L-E-181, 2) L-DEG-1, 3) LT-301, 4) L-703, and 5) L-201B at 20 °С.

Линейная зависимость $\ln\theta_{ct}$ от содержания АР позволяет использовать правило полулогарифмической аддитивности:

$$\ln\sigma = \varphi_{ЭО} \ln\sigma_{ЭО} + \varphi_{АР} \ln\sigma_{АР}, \quad (1)$$

где $\varphi_{ЭО}$ – объемная доля содержания эпоксидного олигомера в системе ЭО–АР, $\varphi_{АР}$ – объемная доля содержания активного разбавителя в системе ЭО–АР. Используя уравнение (1), можно рассчитать составы систем ЭО–АР с заданным значением поверхностного натяжения.

Уменьшение статического угла смачивания θ_{ct} , как и снижение поверхностного натяжения, улучшает пропитку волокнистого наполнителя полимерным связующим на основе ЭО–АР. В табл. 4 приведены значения статического угла смачивания при 20 °С для систем ЭО–АР на основе ЭД-20 и DER-330 при разном содержании АР.

На рис. 2 для систем ЭД-20 + АР показана зависимость статического угла смачивания от содержания

АР при 20 °С, а также полулогарифмическая версия этой зависимости.

Из данных, показанных на рис. 2, следует, что статический угол смачивания уменьшается при введении активных разбавителей в эпоксидный олигомер, причем для системы ЭД-20–Л-201Б происходит снижение в 3.5 раза при содержании 40 об. % Л-201Б. Значения статического угла смачивания для всех исследованных Лапроксидов и Лапролата в системах ЭО–АР находятся в пределах 7°–21°.

Линейная зависимость $\ln\theta_{ct}$ от содержания АР позволяет использовать правило полулогарифмической аддитивности, аналогично уравнению (1):

$$\ln\theta_{ct} = \varphi_{ЭО} \ln\theta_{ЭО}^{ct} + \varphi_{АР} \ln\theta_{АР}^{ct}, \quad (2)$$

где $\varphi_{ЭО}$ и $\varphi_{АР}$ – объемные доли ЭО и АР в системе ЭО–АР.

Еще одной важной характеристикой является динамический угол смачивания. Этот параметр оказывает существенное влияние на пропитку ЭО–АР в

Таблица 4. Статический угол смачивания (θ_{ct}) для систем ЭО–АР при 20 °С*
Table 4. Static contact angle (θ_{st}) of the studied EO–AD systems at 20 °С*

Содержание АР, об. % AD content, vol %	Статический угол смачивания θ_{ct} , ° Static contact angle θ_{st} , °				
	Л-201Б L-201B	Л-ДЭГ-1 L-DEG-1	Л-181 L-181	Л-703 L-703	ЛТ-301 LT-301
10	27/27	32/32	32/31	31/31	30/30
20	20/20	28/28	27/27	26/26	24/24
30	14/14	25/25	24/24	23/23	20/18
40	11/11	23/23	22/22	21/21	15/17

*Числитель показывает значения θ_{ct} для систем ЭД-20–АР. Знаменатель показывает значения θ_{ct} для систем DER-330–АР.

*The numerator in the θ_{st} values indicates the θ_{st} value obtained for the ED-20–AD systems, and the denominator indicates the θ_{st} value obtained for the DER-330–AD systems.

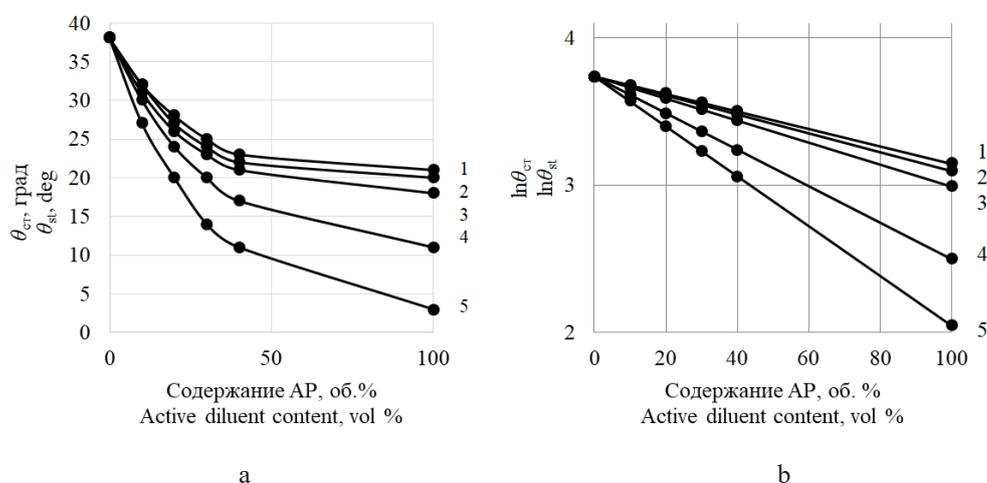


Рис. 2. Зависимость θ_{ct} (а) и $\ln\theta_{ct}$ (б) для систем ЭД-20–АР от содержания АР:

1) Л-ДЭГ-1, 2) Л-Э-181, 3) Л-703, 4) ЛТ-301 и 5) Л-201Б при 20 °С.

Fig. 2. Dependence of the (a) θ_{st} and (b) $\ln\theta_{st}$ parameters of the ED-20–AD systems on the content of 1) L-DEG-1, 2) L-E-181; 3) L-703, 4) LT-301, and 5) L-201B at 20 °С.

армирующих системах. В табл. 5 приведены значения $\theta_{\text{дин}}$ при 20 °С для систем ЭО–АР на основе ЭД-20 и DER-330 при разном содержании АР.

На рис. 3 для систем ЭД-20–АР показана зависимость динамического угла смачивания от содержания АР при 20 °С, а также полулогарифмическая версия этой зависимости.

Динамический угол смачивания снижается при введении Лапроксидов и Лапролата в ЭО, однако всего лишь на 15°–20°. Линейная зависимость $\ln\theta_{\text{дин}}$ от содержания АР позволяет использовать правило полулогарифмической аддитивности:

$$\ln \theta_{\text{дин}} = \varphi_{\text{ЭО}} \ln \theta_{\text{ЭО}}^{\text{дин}} + \varphi_{\text{АР}} \ln \theta_{\text{АР}}^{\text{дин}} \quad (3)$$

Таким образом, эффективность действия изученных активных разбавителей на поверхностное натяжение и углы смачивания в системах ЭО–АР возрастает в следующем ряду: Л-ДЭГ-1 → Л-Э-181 → Л-703 → ЛТ-301 → Л-201Б.

Молекулярная подвижность ЭО и АР возрастает при повышении температуры, что приводит к изменению физико-химических характеристик (σ , $\theta_{\text{ст}}$ и $\theta_{\text{дин}}$) для эпоксидных олигомеров, Лапроксидов и Лапролата, а также для систем ЭО–АР. В табл. 6 представлены значения поверхностного натяжения, статического и динамического углов смачивания для систем ЭД-20–АР при температурах 20 и 60 °С с содержанием АР 20 об. %. Выбор температур осуществляли с учетом технологических режимов пропитки волокнистых наполнителей эпоксидными связующими [11].

Повышение температуры с 20 до 60 °С приводит к снижению поверхностного натяжения в исследованных системах ЭО–АР примерно в 2 раза: на 4–14 мН/м. На статический и динамический углы смачивания повышение температуры не оказывает столь существенного влияния, и эти параметры уменьшаются лишь на 2°–7°.

Чтобы оценить эффективность активных разбавителей при создании новых эпоксидных связующих

Таблица 5. Динамический угол смачивания ($\theta_{\text{дин}}$) для систем ЭО–АР при 20 °С*
Table 5. Dynamic contact angle (θ_{dyn}) of the studied EO–AD systems at 20 °С*

Содержание АР, об. % AD content, vol %	Динамический угол смачивания $\theta_{\text{дин}}, ^\circ$ Dynamic contact angle $\theta_{\text{dyn}}, ^\circ$				
	Л-201Б L-201B	Л-ДЭГ-1 L-DEG-1	Л-181 L-181	Л-703 L-703	ЛТ-301 LT-301
10	51.1/50.0	55.7/55.0	54.0/54.0	53.2/53.0	52.0/52.0
20	43.5/43.0	52.2/51.5	50.0/49.9	48.9/48.6	47.0/46.6
30	39.0/38.0	48.7/48.0	46.8/46.0	44.7/44.2	42.0/41.3
40	36.0/35.0	46.3/45.4	44.0/43.1	41.0/40.4	39.0/38.0

*Числитель показывает значения $\theta_{\text{дин}}$ для систем ЭД-20–АР. Знаменатель показывает значения $\theta_{\text{дин}}$ для систем DER-330–АР.

*The numerator in the θ_{dyn} values indicates the θ_{dyn} value obtained for the ED-20–AD systems, and the denominator indicates the θ_{dyn} value obtained for the DER-330–AD systems.

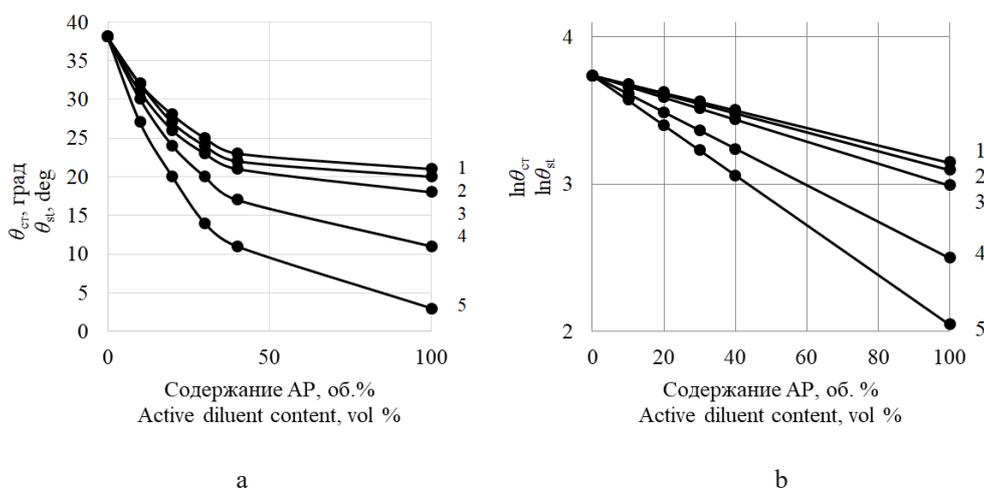


Рис. 3. Зависимость $\theta_{\text{дин}}$ (а) и $\ln\theta_{\text{дин}}$ (б) для систем ЭД-20–АР от содержания АР: 1) Л-ДЭГ-1, 2) Л-Э-181, 3) Л-703, 4) ЛТ-301 и 5) Л-201Б при 20 °С.

Fig. 3. Dependence of (a) θ_{dyn} and (b) $\ln\theta_{\text{dyn}}$ for the ED-20–AD systems on the content of 1) L-DEG-1, 2) L-E-181, 3) L-703, 4) LT-301, and 5) L-201B at 20 °С.

Таблица 6. Поверхностное натяжение и углы смачивания для систем ЭД-20-АР при 20 и 60 °С*
 Table 6. Surface tension and contact angles of the ED-20-AD systems at 20 and 60 °С*

Параметры Parameters	ЭД-20-АР ED-20-AD				
	Л-201Б L-201B	Л-ДЭГ-1 L-DEG-1	Л-181 L-181	Л-703 L-703	ЛТ-301 LT-301
σ , мН/м σ , mN/m	16.0/12.3	29.8/16.0	26.0/15.0	21.2/13.8	19.5/11.8
$\theta_{ст}^{\circ}$ $\theta_{ст}^{\circ}$	20/18	28/24	27/24	26/23	24/21
$\theta_{дин}^{\circ}$ $\theta_{дин}^{\circ}$	43.5/39.7	52.2/47.5	50.0/46.6	48.9/42.7	47.0/40.0

*Числитель и знаменатель показывают полученные значения при 20 и 60 °С, соответственно.

*The numerators and denominators indicate the obtained values at 20 and 60 °С, respectively.

на основе ЭО-АР (с целью пропитки армирующих наполнителей при получении стеклопластиков), нами была рассчитана оптимальная скорость пропитки. При этом использовали методику прогнозирования скорости пропитки каркасных наполнителей эпоксидными связующими при инъекционном формовании. Формула для расчета оптимальной скорости пропитки W_{opt} использует критерий Дерягина De , который устанавливает связь с параметрами полимерного связующего: поверхностным натяжением σ , вязкостью η , статическим $\theta_{ст}$ и динамическим $\theta_{дин}$ углами смачивания. Поэтому оптимальную скорость пропитки стеклянного волокнистого наполнителя полимерным связующим на основе ЭО-АР рассчитывали с использованием формулы

$$De = W_{opt} \times \eta / \sigma = 0.045 \times \left(\frac{\theta_{дин} - \theta_{ст}}{180 - \theta_{дин}} \right)^{\frac{2}{1 - \theta_{ст}/180}} =$$

$$= 0.045 \times \left(\frac{60 - \theta_{ст}}{120} \right)^{\frac{2}{1 - \theta_{ст}/180}} \quad (4)$$

где W_{opt} – оптимальная скорость пропитки, м/с; η – вязкость, мПа·с; σ – поверхностное натяжение, мН/м; $\theta_{дин}$ – динамический угол смачивания, °; $\theta_{ст}$ – статический угол смачивания, °. Значение $\theta_{дин}$ принимали равным 60°, так как оно не должно превышать 60° при пропитке волокнистого наполнителя [11].

На рис. 4 представлены зависимости оптимальной скорости пропитки полимерными связующими на основе ЭД-20-АР с содержанием АР 20 об. % (Л-201Б или Л-ДЭГ-1) от поверхностного натяжения при известных значениях вязкостей и углов смачивания.

На рис. 5 показаны зависимости оптимальной скорости пропитки полимерными связующими на основе ЭД-20-20 об. % АР (Л-201Б или Л-ДЭГ-1) от температуры при известных значениях вязкостей (0.03–0.9 и 0.9–2.4, соответственно). Из рис. 5 видно, что при повышении температуры от 20 до 60 °С можно повысить оптимальную скорость пропитки в 10–20 раз для оптимальных составов связующих.

Из анализа данных, приведенных в табл. 6 и на рис. 5, следует, что при более высоком значении температуры поверхностное натяжение понижается,

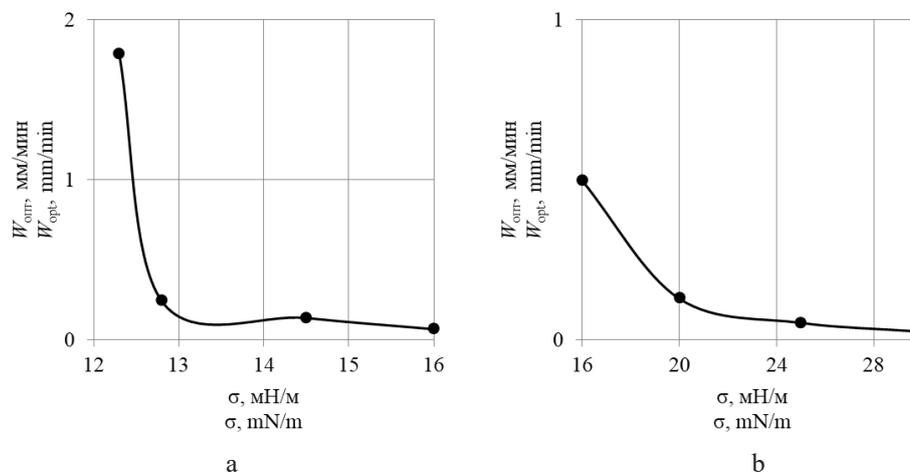


Рис. 4. Зависимость W_{opt} от поверхностного натяжения для систем ЭД-20-АР с содержанием АР 20 об. %: Л-201Б (а) и Л-ДЭГ-1 (б) при известных значениях η и θ .

Fig. 4. Dependence of W_{opt} on surface tension for the (a) ED-20-L-201B and (b) ED-20-L-DEG-1 systems with an AD content of 20 vol % and known η and θ values.

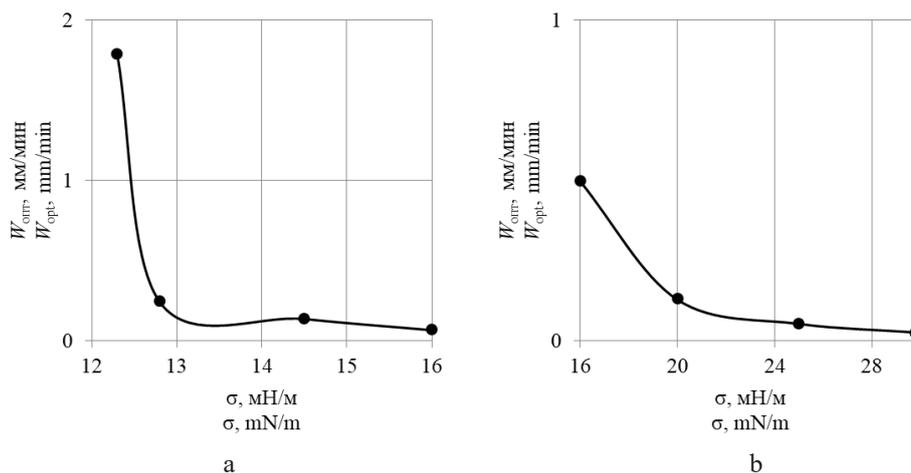


Рис. 5. Зависимость W_{opt} от температуры для систем ЭД-20-АР с содержанием АР 20 об. %: Л-201Б (а) и Л-ДЭГ-1 (б) при значениях η 0.03–0.9 и 0.9–2.4, соответственно.
Fig. 5. Dependence of W_{opt} on the temperature for the (a) ED-20-L-201B and (b) ED-20-L-DEG-1 with an AD content of 20 vol % and η values of 0.03–0.9 and 0.9–2.4, respectively.

а это, в свою очередь, приводит к росту оптимальной скорости пропитки.

Проведенное исследование позволяет сделать вывод, что повышение температуры оптимальных составов связующих на основе систем эпоксидных олигомеров с активными разбавителями разной природы, функциональности и молекулярной массы позволяет регулировать комплекс технологических характеристик полимерных связующих, в частности, поверхностное натяжение, и увеличивать скорость пропитки армирующих систем в 10–20 раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате работы получены значения поверхностного натяжения, статического и динамического

углов смачивания для эпоксидных олигомеров, Лапроксидов и Лапролата, а также для их смесей. Полученные данные позволяют в широких пределах варьировать свойства смесей и направленно регулировать составы эпоксидных связующих, их технологические свойства и параметры пропитки волокнистых наполнителей.

Повышение температуры пропитки с 20 до 60 °С снижает поверхностное натяжение систем, состоящих из эпоксидных олигомеров и активных разбавителей, примерно в 2 раза. Это позволяет существенно улучшить качество пропитки волокнистых и каркасных наполнителей, а также увеличить скорость пропитки в 10–20 раз.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interest.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дебердеев Т.Р., Гарипов Р.М., Сычова М.В., Улитин Н.В., Фомин А.А., Иржак В.И. Описание топологической структуры модифицированных циклокарбонатом эпоксидных систем. *Вестник Казанского технологического университета*. 2008;(5):112-118.
2. Антипова Е.А., Короткова Н.П., Лебедев В.С. Современные полиуретановые, эпоксидные, ПУ-акрилатные и эпоксиакрилатные связующие для промышленных ЛКМ производства ООО «НПП Макромер». *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2012;(9):14-21.
3. Шодэ Л.Г., Сорокин М.Ф., Кузьмин А.И. Глицидиловые эфиры карбоновых кислот и их применение. *Лакокрасочные материалы и их применение*. 1982;(4):20-23.
4. Осипов П.В., Осипчик В.С., Смотровая С.А., Томильчик А.Я. Исследование свойств модифицированных эпоксидсодержащих олигомеров. *Пластические массы*. 2011;(2):4-7.

REFERENCES

1. Deberdeev T.R., Garipov R.M., Sychova M.V., Ulitin N.V., Fomin A.A., Irzhak V.I. Description of the topological structure of cyclocarbonate-modified epoxyamine systems. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Herald of Kazan Technological University*. 2008;(5):112-118 (in Russ.).
2. Antipova E.A., Korotkova N.P., Lebedev V.S. Modern polyurethane, epoxy, PU acrylate and epoxy acrylate binders for industrial coatings manufactured by NPP Macromer LLC. *Russian Coatings Journal (Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye)* 2012;(9):14-21 (in Russ.).
3. Shode L.G., Sorokin M.F., Kuzmin A.I. Glycidyl esters of carboxylic acids and their use. *Russian Coatings Journal (Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye)* 1982;(4):20-23 (in Russ.).
4. Osipchik V.S., Smotrova S.A. Tomilchik A.Ya. Investigation of the properties of modified epoxy-containing oligomers. *Plasticheskie Massy*. 2011;(2):4-7. (in Russ.).

5. Zhavoronok E.S., Senchikhin I.N., Vysotskii V.V. *et al.* Effect of the nature and associate structure of an epoxy oligomer on the rate of its curing with diamine. *Polym. Sci. Ser. B.* 2017;(59):421-429.

<https://doi.org/10.1134/S1560090417040121>

6. Sidorov O.I., Dubkov K.A., Semikolenov S.V. *et al.* A Study of the Properties of Unsaturated Polyketone as a Representative of New-Type Reactive Oligomers for the Development of an Adhesive Composition on Its Basis. *Polym. Sci. Ser. D.* 2018;(11):215-224.

<https://doi.org/10.1134/S199542121802017X>

7. Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Семенова А.Д., Жорова Ю.В. Изучение влияния лапроксидов на физические свойства и деформационное поведение эпокси-диановых полимеров. *Пластические массы.* 2011;(9):29-32.

8. Трофимов А.Н., Апекусов Н.В., Симонов-Емельянов И.Д., Прохорова Ю.С. Влияние разбавителей на кинетику объемной усадки и напряжений при отверждении эпокси-диановых олигомеров. *Тонкие химические технологии.* 2016;11(6):103-107.

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2016-11-6-103-107>

9. Сенчихин И.Н., Сотникова Е.Ф., Жаворонок Е.С., Киселев М.Р., Чалых А.Е. Исследование отверждения эпоксиаминных смесей в присутствии активного разбавителя методом ДСК. *Успехи в химии и химической технологии.* 2007;3(71):77-81.

10. Межиковский С.М., Иржак В.И. Химическая физика отверждения олигомеров. М.: Наука; 2008. 269 с.

11. Канович М.З., Трофимов Н.Н. Сопrotivlenie композиционных материалов. М.: Мир; 2004. 504 с.

12. Киселёв В.И., Соколов В.И., Шалгунов С.И. Способ измерения коэффициента поверхностного натяжения и статического и динамического краевых углов смачивания: Патент РФ 2 244 288 С1, 2004.04.01.

5. Zhavoronok E.S., Senchikhin I.N., Vysotskii V.V. *et al.* Effect of the nature and associate structure of an epoxy oligomer on the rate of its curing with diamine. *Polym. Sci. Ser. B.* 2017;(59):421-429.

<https://doi.org/10.1134/S1560090417040121>

6. Sidorov O.I., Dubkov K.A., Semikolenov S.V. *et al.* A Study of the Properties of Unsaturated Polyketone as a Representative of New-Type Reactive Oligomers for the Development of an Adhesive Composition on Its Basis. *Polym. Sci. Ser. D.* 2018;(11):215-224.

<https://doi.org/10.1134/S199542121802017X>

7. Kryzhanovsky V.K., Burlov V.V., Semenova A.D., Zhorova Yu.V. Study of the effect of laproxides on the physical properties and deformation behavior of epoxy-dianic polymers. *Plasticheskie Massy.* 2011;(9):29-32 (in Russ.).

8. Trofimov A.N., Apeksimov N.V., Simonov-Emelyanov I.D., Prokhorova Yu.S. Influence of diluents on the kinetics of volumetric shrinkage and stresses during curing of epoxydian oligomers. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2016;11(6):103-107 (in Russ.).

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2016-11-6-103-107>

9. Senchikhin I.N., Sotnikova E.F., Zhavoronok E.S., Kiselev M.R., Chalykh A.E. Study of the curing of epoxyamine mixtures in the presence of an active diluent by DSC. *Uspekhi v Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2007;3(71):77-81 (in Russ.).

10. Mezhevikovsky S.M., Irzhak V.I. *Khimicheskaya fizika otverzheniya oligomerov* (Chemical physics of curing oligomers). Moscow: Nauka; 2008. 269 p. (in Russ.).

11. Kanovich M.Z., Trofimov N.N. Soprotivlenie kompozitsionnykh materialov Resistance of composite materials. Moscow: Mir; 2004. 504 p. (in Russ.).

12. Kiselev V.I., Sokolov V.I., Shalgunov S.I. Method for measuring the surface tension coefficient and static and dynamic contact angles of wetting: RF Pat. 2 244 288 C1, 2004.04.01 (in Russ.).

Об авторах:

Бресская Ангелина Дмитриевна, магистрант кафедры «Химия и технология переработки пластмасс и полимерных композитов» Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: angelinabresskaya@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-4941-2036>

Трофимов Дмитрий Александрович, аспирант кафедры «Химия и технология переработки пластмасс и полимерных композитов» Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: trofimov_d_a95@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-8458-3690>

Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич, профессор, доктор технических наук, заведующий кафедрой «Химия и технология переработки пластмасс и полимерных композитов» Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: simonov@mitht.ru. Scopus Author ID 6603181099

Шалгунов Сергей Иосифович, кандидат химических наук, директор ВНИИ стеклопластиков и стекловолокна (ВНИИСПВ) АО «НПО Стеклопластик» (141551, Россия, Московская область, Солнечногорский р-н, пос. Андреевка, стр. 3-А). E-mail: shsi@aha.ru. <https://orcid.org/0000-0001-5893-6811>

Соколов Владимир Иванович, заместитель директора ВНИИ стеклопластиков и стекловолокна (ВНИИСПВ) АО «НПО Стеклопластик» (141551, Россия, Московская область, Солнечногорский р-н, пос. Андреевка, стр. 3-А). E-mail: v.sokolov45@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-3104-3770>

About the authors:

Angelina D. Bresskaya, Master Student, Department of Chemistry and Technology of Plastic Processing and Polymer Composites, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: angelinabresskaya@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-4941-2036>

Dmitry A. Trofimov, Postgraduate Student, Department of Chemistry and Technology of Plastic Processing and Polymer Composites, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: trofimov_d_a95@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-8458-3690>

Igor D. Simonov-Emel'yanov, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Head of the Department of Chemistry and Technology of Plastic Processing and Polymer Composites, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: simonov@mitht.ru. Scopus Author ID 6603181099.

Sergey I. Shalgunov, Cand. of Sci. (Chemistry), Director of VNIISPV, NPO Stekloplastic (3-A, Andreevka, Solnechnogorsk district, Moscow oblast, 141551, Russia). E-mail: shsi@aha.ru. <https://orcid.org/0000-0001-5893-6811>

Vladimir I. Sokolov, Deputy Director of VNIISPV, NPO Stekloplastic (3-A, Andreevka, Solnechnogorsk district, Moscow oblast, 141551, Russia). E-mail: v.sokolov45@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-3104-3770>

*Поступила: 13.11.2019; Получена после доработки: 13.04.2020; Принята к опубликованию: 25.05.2020.
Submitted: November 13, 2019; Reviewed: April 13, 2020; Accepted: May 25, 2020.*