

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕПЛОСТОЙКИХ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА

<sup>\*</sup>А.Ю. Зарубина, аспирант, <sup>\*</sup>В.С. Кожевников, ведущий научный сотрудник, <sup>\*\*</sup>А.Н. Трофимов, генеральный директор, <sup>\*\*\*</sup>Т.М. Павлова, научный сотрудник, <sup>\*</sup>И.Д. Симонов-Емельянов, заведующий кафедрой <sup>\*</sup>кафедры Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия; <sup>\*\*</sup>ОАО «НПО Стеклопластик», Московская область, 141551 Россия; <sup>\*\*\*</sup>ОАО «Институт Пластмасс», Москва, 111024 Россия  
e-mail: zaroubina@yandex.ru

**И**сследовано влияние низковязкого активного разбавителя, содержащего глицидиловый эфир, на реологические свойства полифункционального эпоксидного олигомера (ЭО) при различных темпе-ратурах, определена энергия активации вязкого течения. Разработаны теплостойкие полимерные связующие на основе ЭО и активного разбавителя с вязкостью от 0.08 до 0.6 Па·с для пропитки армирующих волоконистых наполнителей.

**Ключевые слова:** эпоксидные олигомеры, активный разбавитель, отвердитель, вязкость, энергия активации вязкого течения.

Для получения теплостойких армированных полимерных композиционных материалов (ПКМ) используются полифункциональные эпоксидные олигомеры, которые, как правило, имеют достаточно высокую вязкость, что снижает качество пропитки наполнителей волокнистой структуры и, как следствие, эксплуатационные характеристики материалов.

Регулирование вязкости эпоксидных связующих без существенного снижения теплостойкости является одной из важных задач технологии переработки ПКМ.

В данной работе исследовали влияние низковязкого активного разбавителя на реологические свойства высоковязкого полифункционального ЭО при различных температурах.

В качестве объекта был выбран полифункциональный ЭО (ПЭО) на основе гли-

цидиловых производных многоатомных спиртов, в который вводили низковязкий активный разбавитель (АР) на основе глицидилового эфира и твердый отвердитель – ароматический диамин (АрД) для достижения высокой температуры стеклования эпоксидной матрицы. Количество вводимого отвердителя рассчитывали, исходя из равенства эпоксидного и аминного эквивалентов. Для снижения вязкости ( $\eta$ ) связующего на основе полифункционального ЭО вводили активный разбавитель в количестве 10, 20, 30 и 40 масс. %. При увеличении содержания АР, как правило, снижаются температура стеклования, теплостойкость, прочность, модуль упругости и другие характеристики ПКМ [1-7], что требует оптимизации состава полимерного связующего. Основные характеристики ПЭО и АР приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные характеристики ПЭО и АР

| Компонент | Вязкость<br>Па·с | Содержание, % масс.           |                              |                         |                               |
|-----------|------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------------|
|           |                  | Эпоксидных групп,<br>не менее | Летучих веществ,<br>не более | Иона хлора,<br>не более | Омыляемого хлора,<br>не более |
| ПЭО       | 0.48*            | 19.5                          | 1.0                          | 0.018                   | 1.0                           |
| АР        | 0.03**           | 24.5                          | -                            | 0.016                   | 0.7                           |

\*значение вязкости при 100 °С; \*\* значение вязкости при 25°С.

Для изучения влияния АР и температуры на реологические свойства высоковязкого полифункционального ЭО был выбран метод ротационной вискозиметрии. Исследования проводили на вискозиметре Brookfield DV-II+PRO [8,9] при постоянных скоростях сдвига в температурном интервале 100-140°С. Выбор температуры обусловлен тем, что эпоксидный олигомер и отвердитель при 20°С представляют собой твердые вещества, которые переходят в жидкое состояние при 100-120°С. На рис. 1

приведены зависимости вязкости ПЭО от содержания активного разбавителя при разных температурах. Видно, что значения вязкости ПЭО с повышением температуры от 100 до 140°С различаются в несколько раз (в 2.5 раза).

Наибольшее снижение вязкости наблюдается при 100-120°С (в 8-9 раз). При содержании 40 масс. % АР в композиции при температуре 140°С вязкость уменьшается в 6 раз по сравнению с чистым ЭО, а минимальное значение вязкости для смеси ПЭО+АР составляет

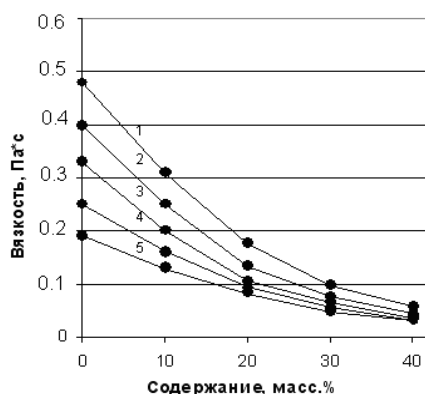


Рис. 1. Зависимость вязкости ПЭО + АР при разных температурах от содержания активного разбавителя.

Температура: 1 – 100°C, 2 – 110°C, 3 – 120°C, 4 – 130°C и 5 – 140°C.

0.032 Па·с. Однако при повышении температуры до 130-140°C влияние АР на вязкость ПЭО снижается и при содержании АР, равном 40 масс.%, вязкость составляет 0.03-0.06 Па·с. При содержании активного разбавителя до 30 масс. % в основном происходит увеличение свободного объема в смеси ПЭО + АР в результате повышения температуры, а при большем содержании АР более важную роль играет количество низковязкого компонента и полученные значения вязкости находятся в довольно узком диапазоне (рис. 1). Зависимость вязкости ПЭО от содержания низковязкого АР в исследуемом интервале температур в полулогарифмических координатах

хорошо описывается формулой [10]:  $\lg \eta_{см} = \varphi_1 \lg \eta_1 + \varphi_2 \lg \eta_2$ , где  $\eta_{см}$ ,  $\eta_1$ , и  $\eta_2$  – вязкость смеси ПЭО + АР, ПЭО и АР соответственно;  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  – содержание исходных компонентов в смеси.

Ранее аналогичные результаты были получены для смесей диановых ЭО с различными молекулярными массами [10,11] и смесей эпоксидного олигомера марки ЭХД и активного разбавителя ДЭГ-1 [12].

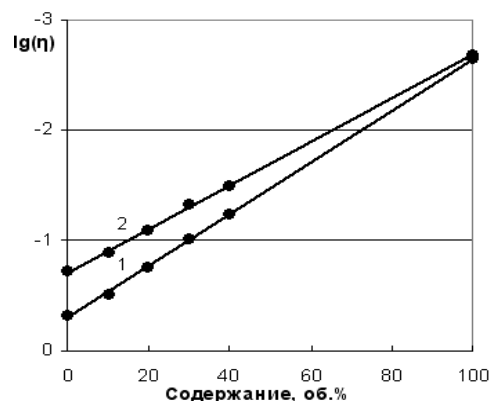


Рис. 2. Зависимость логарифма вязкости ПЭО + АР от содержания активного разбавителя при температуре 100°C (1) и 140°C (2).

Для различных систем на основе ПЭО, используя уравнение Аррениуса, были определены значения вязкости и энергии активации ( $E_{ак}$ ) вязкого течения (табл. 2).

Таблица 2. Вязкость и энергия активации системы ПЭО + АР при разных температурах

| Температура, °C  | Вязкость ПЭО + АР (Па·с) при содержании активного разбавителя, % масс. |      |       |       |       |
|------------------|------------------------------------------------------------------------|------|-------|-------|-------|
|                  | 0                                                                      | 10   | 20    | 30    | 40    |
| 100              | 0.48                                                                   | 0.31 | 0.177 | 0.097 | 0.058 |
| 110              | 0.4                                                                    | 0.25 | 0.133 | 0.075 | 0.043 |
| 120              | 0.33                                                                   | 0.2  | 0.106 | 0.064 | 0.036 |
| 130              | 0.25                                                                   | 0.16 | 0.093 | 0.054 | 0.033 |
| 140              | 0.19                                                                   | 0.13 | 0.083 | 0.048 | 0.032 |
| $E_a$ , кДж/моль | 38                                                                     | 35   | 24    | 22    | 19    |

Из данных табл. 2 видно, что с увеличением содержания АР энергия активации снижается. Таким образом, на систему ПЭО + АР с содержанием более 30 масс. % АР в меньшей степени влияет повышение температуры. Введение низковязкого АР позволяет снизить вязкость ПЭО с 0.5 до 0.06 Па·с, что будет способствовать улучшению пропитки волокнистых наполнителей.

Для формирования из полимерного связующего эпоксидной матрицы в ПКМ необходимо за счет химической реакции с отвердителем обеспечить получение трехмерной структуры эпоксидного полимера (процесс отверждения).

Представляло интерес изучить также влияние отвердителя АрД на реологические свойства системы ПЭО+АР при 140°C (рис.3). Введение отвердителя приводит к увеличению вязкости системы ПЭО + АрД в 2-3 раза (табл. 3), однако при содержании АР более 20 масс. % вязкости систем без и с отвердителем практически не различаются.

Таким образом, введение активного разбавителя в систему ПЭО + АрД позволяет направленно регулировать ее вязкость и температурные параметры процесса пропитки при создании изделий из армированных ПКМ.

Таблица 3. Вязкость эпоксидных связующих на основе ПЭО с активным разбавителем ЭО при 140°C

| Состав связующего, % масс. |    | Вязкость<br>ПЭО+АР, Па·с | Вязкость<br>ПЭО+АР+АрД, Па·с |
|----------------------------|----|--------------------------|------------------------------|
| ПЭО                        | АР |                          |                              |
| 100                        | 0  | 0.19                     | 0.60                         |
| 90                         | 10 | 0.13                     | 0.30                         |
| 80                         | 20 | 0.08                     | 0.14                         |
| 70                         | 30 | 0.05                     | 0.10                         |
| 60                         | 40 | 0.03                     | 0.08                         |

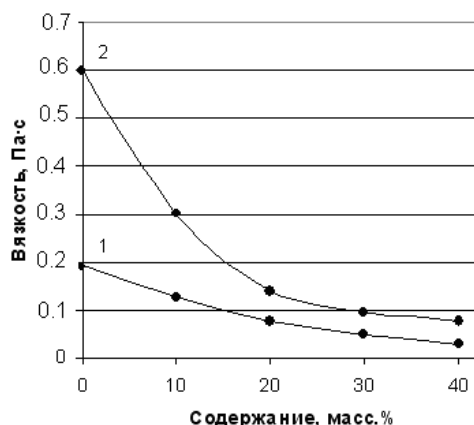


Рис. 3. Зависимость вязкости при 140°C для систем ПЭО + АР (1) и ПЭО + АР + АрД (2) от содержания активного разбавителя.

Известно, что для создания армированных ПКМ вязкость эпоксидного связующего не должна превышать ~ 0.25 Па·с, при более высоких значениях ухудшаются условия пропитки, происходит увеличение количества пор в матрице материала.

На основе полученных данных установлено, что полифункциональный эпоксидный олигомер достигает вязкости 0.25 Па·с при температурах

130-140°C. Для снижения вязкости в ПЭО вводили активный разбавитель и при содержании 10 масс. % значение вязкости достигает 0.25 и 0.13 Па·с при 110 и 140°C соответственно. Дальнейшее увеличение АР до 20-40 масс. % снижает вязкость ПЭО до требуемых значений во всем исследованном температурном интервале. Однако введение АР более 20 масс. % приводит к снижению температуры стеклования полимерной матрицы на основе ПЭО, что нежелательно.

Для системы ПЭО + 10-20 масс. % АР с отвердителем вязкость при 140°C равна 0.3 – 0.14 Па·с, что позволяет получать армированные ПКМ с низким значением пористости.

Таким образом, изучены реологические свойства и предложены оптимальные составы полимерных связующих с низкой вязкостью (не более 0.25 Па·с) на основе высоковязкого полифункционального эпоксидного олигомера с активным разбавителем и отвердителем ароматическим диамином: ПЭО + (10 – 20) масс. % АР + АрД, которые могут использоваться при получении армированных изделий методом мокрой намотки.

## ЛИТЕРАТУРА:

1. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982. 232 с.
2. Кардашов Д.А., Петров А.П. Полимерные клеи. Создание и применение. М.: Химия, 1983. 256 с.
3. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. Киев: Наукова думка, 1990. 200 с.
4. Туисов А.Г., Белоусов А.М. Исследование влияния модификатора эпоксидного связующего для стеклопластиков активным разбавителем ДЭГ-1 // Ползуновский вестник. 2007. № 4. С.186–190.
5. Morell M., Erber M., Ramis X., Ferrando F., Voit B., Serra A. New epoxy thermosets modified hyperbranched poly (ester-amide) of different molecular weight // European Polymer Journal. 2010. № 46. С.1498–1509.
6. Белых А.Г., Ситников П.А., Васенева И.Н. Разработка новых эпоксиполимерных композиционных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками // Институт химии 50 Коми НЦ УрО РАН. Ежегодник. 2009. С. 47–50.
7. Смирнов Ю.Н., Главина Т.А., Ефремова А.И. Влияние молекулярной подвижности эпоксидных сетчатых полимеров на релаксационные и физико-механические свойства // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2011. Т. 53. С. 32–38.
8. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979. 304 с.
9. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. СПб.: Профессия, 2007. 560 с.

10. Суриков П.В., Трофимов А.Н., Кохан Е.И., Симонов-Емельянов И.Д., Щеулова Л.К., Кандырин Л.Б. Влияние молекулярных характеристик эпоксидных олигомеров и их смесей на реологические свойства // Пластические массы 2009. № 9. С. 3–7.
11. Суриков П.В., Трофимов А.Н., Кохан Е.И., Симонов-Емельянов И.Д., Щеулова Л.К. Влияние молекулярной массы и молекулярно-массового распределения на реологические свойства эпоксидных олигомеров // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 5. С. 87–90.
12. Зарубина А.Ю., Пахомов К. С., Антипов Ю.В., Симонов-Емельянов И.Д. Влияние модификаторов на реологические свойства хлорсодержащего эпоксидного олигомера // Вестник МИТХТ. 2012. Т.7. № 4. С. 96–99.

## THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF HEAT-RESISTANT BINDERS BASED ON A POLYFUNCTIONAL EPOXY RESIN

**\*A.Yu Zarubina<sup>@</sup>, \*V.S. Kozhevnikov, \*\*A.N. Trofimov,  
\*\*\*T.N. Pavlova, \*I.D. Simonov-Emelyanov**

*\* Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia*

*\*\* «NPO Stekloplastic», Moscow region, 141551 Russia*

*\*\*\* «Institut plastmass», Moscow, 111024 Russia*

*<sup>@</sup> Corresponding author e-mail: zaroubina@yandex.ru*

*The influence of a low-viscosity reactive solvent containing glycidyl ether on the rheological properties of a polyfunctional epoxy resin at different temperatures was studied. The energy of activation of viscous flow was determined. Heat-resistant polymer binders based on the epoxy resin and a reactive solvent with a viscosity from 0.08 to 0.6 Pa·s to impregnate the reinforcing fiber fillers were developed.*

**Key words:** epoxy resin, reactive solvent, hardener, viscosity, energy of activation of viscous flow.