ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 544.42:678.6

ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКАЯ ДИАГРАММА ОТВЕРЖДЕНИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩЕГО ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО МАРКИ ЭХД-МД

© 2021 г. А. Н. Муранов^{1*}, И. А. Александров¹, А. В. Капитанов², С. Б. Егоров²

¹Институт конструкторско-технологической информатики Российской академии наук, Москва, Россия ²Московский государственный технологический университет "СТАНКИН", Москва, Россия

> **E-mail: muranovalecs@mail.ru* Поступила в редакцию 19.12.2019; после доработки 24.07.2020; принята в печать 20.08.2020

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии при различных скоростях нагрева проведено измерение теплового эффекта реакции отверждения эпоксидного хлорсодержащего связующего марки ЭХД-МД. На основе данных эксперимента модельно-независимым методом Фридмана идентифицированы кинетические параметры процесса отверждения. Впервые построена изоконверсионная термокинетическая диаграмма отверждения хлорсодержащего эпоксидного связующего и определена его температура стеклования в неотвержденном состоянии, что позволило оценить зависимость последней от степени отверждения.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, степень отверждения, температура стеклования, формальная кинетика, термокинетическая диаграмма, дифференциальная сканирующая калориметрия. **DOI:** 10.31857/S0207401X21010106

введение

Производство изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ) с реактопластичной матрицей сопряжено с рядом нежелательных особенностей экзотермичности процесса отверждения связующего, таких как появление градиента температуры и градиента скорости отверждения, приводящих к неоднородности структуры и свойств конечного материала, а также к появлению распределенных остаточных напряжений. Основной способ борьбы с перечисленными несовершенствами — оптимизация температурно-временных режимов отверждения с учетом геометрических особенностей изделия и эволюции свойств формуемого материала.

Наиболее остро проблема выбора рациональных режимов отверждения ПКМ стоит перед разработчиками изделий ответственного назначения. Благодаря теплостойкости и механическим характеристикам во многих авиационно-космических изделиях используют ПКМ на основе эпоксидных хлорсодержащих смол, включая смолу марки ЭХД-МД [1–5]. При использовании галогенсодержащих эпоксидных матриц статический предел прочности при растяжении однонаправленных ПКМ в зависимости от типа и количества армирующего составляет 1300–2800 МПа, а модуль упругости при растяжении в направлении армирования – 105–120 ГПа [5–7]. Ограничивающая работоспособность изделия температура стеклования ПКМ на основе хлорсодержащих эпоксидных смол в зависимости от термообработки может достигать максимального значения в 235 °C [8]. Возможной альтернативой применению ПКМ на основе хлорсодержащих эпоксидных смол в наукоемких отраслях, по-видимому, может стать использование новых полиимидных и цианат-эфирных связующих [9–12].

Выбор технологических режимов производства качественных изделий с заданным комплексом свойств связан с исследованием характеристик используемых материалов [13, 14]. Влияние разбавителей и модификаторов на реологические свойства и усадку ЭХД-МД исследовано в работах [8, 15–17]; методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в работах [18, 19] определены диапазон температур и теплота отверждения ЭХЛ-МЛ. В работе [20] помимо исследования теплофизических характеристик связующего марки ЭХД-МД и ПКМ на его основе было также проведено исследование кинетики отверждения. На основе экспериментальных данных, полученных в диапазоне скоростей нагрева 2.5-10 К/мин, рассчитаны эффективные значения параметров кинетической модели отвержде-



Рис. 1. Структурная формула эпоксидной смолы марки ЭХД [16].

ния Праута–Томкинса (Prout–Tompkins). Тем не менее обобщенных средств для прогнозирования значения температуры стеклования и степени отверждения хлорсодержащего эпоксидного связующего при различных изотермических условиях отверждения до настоящего времени не предложено. Наиболее полно и наглялно информация о кинетике процесса отверждения может быть представлена в виде термокинетических диаграмм "температура – время – превращение" (ТВП). Следует при этом заметить, что использование диаграмм ТВП для описания кинетики отверждения термореактивных материалов было предложено более 35 лет назад [21], однако их практическое использование начато лишь относительно недавно [22-24], что, по-видимому, связано с развитием и доступностью специализированного программного обеспечения (ПО) для автоматизированной обработки экспериментальных данных. Целью данной работы было определение кинетических зависимостей, позволяющих прогнозировать величину температуры стеклования и степень отверждения хлорсодержащего эпоксидного связующего марки ЭХД-МД для различных изотермических условий отверждения.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объект исследования – связующее марки ЭХД–МД представляет собой композицию, полученную в результате совмещения эпоксидной смолы марки ЭХД (100 мас.ч.) с активным алифатическим разбавителем марки ДЭГ-1 (9.5 мас.ч.) и полифункциональным модификатором марки СО-3 (0.5 мас.ч.), отверждаемую изометилтетрагидрофталевым ангидридом (изо-МТГФА) в количестве 86 мас.ч. [19, 20].



Рис. 2. Структурная формула модификатора марки СО-3 [26].

Специальная эпоксидная смола марки ЭХД (ТУ 2225-607-11131395) является одновременно и азот-, и галогенсодержащей (рис. 1), представляя собой полиглицидиловое производное ароматического амина-3,3'-дихлор-4,4'-диамино-дифенилметана, содержащее 27–30% эпоксидных групп, 14– 15% хлора и 5–6% азота [25]. Так как смола ЭХД имеет довольно высокую динамическую вязкость [15–17], то в технологических процессах она используется с разбавителями. Для связующего марки ЭХД–МД применяется активный разбавитель ДЭГ-1 (ТУ 2225-027-00203306) – диглицидиловый эфир диэтиленгликоля с формулой С₁₀Н₁₈О₅.

Использование в качестве отвердителя изо-МТГФА также способствует эффективному снижению вязкости связующего марки ЭХД–МД. Он имеет формулу $C_9H_{10}O_3$ и при раскрытии ангидридного цикла образует карбоксильные группы, способствуя формированию трехмерной пространственной структуры эпоксидного полимера [15]. Характеристики отвержденных с использованием изо-МТГФА составов лучше, чем у составов, отвержденных аминными отвердителями. По сравнению с фталевым и малеиновым ангидридами изо-МТГФА менее летуч и токсичен, обеспечивая лучшую воспроизводимость технологических процессов.

Разработанный в Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН модификатор-стабилизатор марки СО-3 – бис-[3-3,5-ди-трет-бутил-4-оксифенил)пропил]сульфид является полифункциональной добавкой, способствующей повышению прочности отвержденного связующего ЭХД-МД [26]. Серосодержащий антиоксидант СО-3 имеет (рис. 2) два реакционных центра (ОН-группы), обрывающих цепи окисления посредством дезактивации пероксидных радикалов; наличие атома серы способствует безрадикальному разложению продуктов окислительной деструкции – гидропероксидов.

Экспериментальное исследование тепловых эффектов процесса отверждения связующего марки ЭХД-МД было проведено методом ДСК. Измерение теплового потока проводили на приборе Netzsch DSC 204F1 при скорости продувки измерительной ячейки 50 мл/мин аргоном. Образцы связующего отверждали при четырех различных темпах нагрева: 0.5, 1, 3 и 5 К/мин; во всех измерениях масса навески связующего лежала в диапазоне (11.6 \pm 1.3) мг. Интенсивность тепловыделения при отверждении связующего зависит от скорости нагрева и описывается приведенным ниже выражением, что позволяет на основе измеренных с различным темпом нагрева калориметрических кривых изучать кинетику отверждения [27, 28]:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{1}{H_T} \frac{dH}{d\tau},\tag{1}$$

где α — степень отверждения (превращения), τ — время, H_T — полная энтальпия реакции отверждения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Обработку экспериментальных данных и расчет кинетики отверждения связующего проводили при помощи ПО Netzsch Kinetics Neo, принципы использования которого описаны в работах [28–30]. Скорректированные с учетом базовой линии калориметрические кривые отверждения связующего марки ЭХД–МД показаны на рис. 3. В качестве базовой линии была использована тангенциальная кривая, компенсирующая температурную разницу в величине удельной теплоемкости продуктов реакции и исходных веществ.

Апробация различных заложенных в ПО Netzsch Kinetics Neo моделей показала, что наилучшее приближение расчетных и экспериментальных результатов достигается при описании кинетики отверждения по методу Фридмана (Friedman). Для описания кинетики процесса отверждения в модельно-независимом методе Фридмана используется следующая математическая формализация:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = A_{\alpha}(\alpha) f(\alpha) \exp\left(-\frac{E_{\alpha}(\alpha)}{RT}\right), \qquad (2)$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, E_{α} — энергия активации процесса отверждения, A_{α} — коэффициент пропорциональности, $f(\alpha)$ — некоторая кинетическая функция, вид которой не уточняется, так как предположений о механизме и стадийности процесса не выдвигается, а все расчеты проводятся изоконверсионно. Преимуществом изоконверсионных методов анализа является то, что результат расчета не зависит от гипотез о виде кинетического уравнения, но недостатком при этом является невозможность однозначно определить тип и количество элементарных стадий реакции [31—33].

Идентифицированные по методу Фридмана значения энергии активации E_{α} и коэффициента A_{α} , характеризующих, согласно выражению (2), процесс отверждения связующего марки ЭХД–МД, в зависимости от степени конверсии α , показаны

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 1 2021



Рис. 3. Калориметрические кривые отверждения связующего марки ЭХД–МД при скоростях нагрева 0.5 (1), 1 (2), 3 (3) и 5 К/мин (4). Сплошные линии – эксперимент, штриховые – расчет.



Рис. 4. Изменение энергии активации E_a (1) и предэкспоненциального фактора A_α (2) в процессе отверждения связующего марки ЭХД-МД. Тонкими линиями показаны границы доверительного интервала значений.

на рис. 4. Полученные по методу Фридмана значения E_{α} и A_{α} описывают экспериментальные данные с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.993$ и хорошо согласуются с эффективными значениями E_{α} и A_{α} , полученными в работе [20] при иных скоростях нагрева для модели Праута–Томкинса. Сравнение расчетных калориметрических кривых с данными эксперимента представлено на рис. 3.

Анализ представленных на рис. 4 данных позволяет выделить как минимум три доминирующие стадии процесса отверждения, связанные с



Рис. 5. Степень отверждения связующего марки $\Im X \square - M \square \alpha(T, \tau) - сплошная линия при рекомендуе$ $мом температурно-временном режиме отверждения; <math>T(\tau) -$ штриховая линия.

изменением значения энергии активации $E_{\alpha}(\alpha)$. Начальная стадия процесса отверждения ЭХД—МД характеризуется наименьшим значением энергии активации, равным 40—60 кДж/моль. Эта стадия соответствует появлению первичных центров отверждения, которые затем объединяются в разветвленную сеть отвержденного эпоксидного полимера. На следующей стадии для активации отверждения большей части реакционноспособного материала



Рис. 7. Оценка температуры стеклования T_g^0 неотвержденного ($\alpha \approx 0$) связующего ЭХД-МД методом ДСК. На петле гистерезиса удельного теплового потока Q стрелками показаны направления охлаждения и нагрева.



Рис. 6. Изотермическая диаграмма температура– время–превращение связующего марки ЭХД–МД, штриховыми линиями показаны изоконверсионные кривые отверждения.

необходима энергия в 60–70 кДж/моль. После достижения 80%-ной конверсии для отверждения оставшихся непрореагировавших компонентов требуется значительно большая энергия (до 140 кДж/моль), что объясняется уменьшением диффузионной подвижности молекул [34] вследствие увеличения плотности отвержденной сетки полимера.

Полученные результаты позволили вычислить степень отверждения $\alpha(T, \tau)$, связующего марки ЭХД–МД при рекомендуемом в работе [8] температурно-временном режиме $T(\tau)$: 80°С – 24 ч, 100°С – 6 ч, 120°С – 4 ч. Результаты расчета графически представлены на рис. 5. Для прогнозирования степени отверждения связующего марки ЭХД–МД при иных изотермических условиях отверждения впервые была построена термокинетическая ТВП-диаграмма (рис. 6), на которой представлены изоконверсионные кривые отверждения.

Зависимость температуры стеклования связующего марки ЭХД-МД от степени отверждения, $T_g(\alpha)$, была описана уравнением Ди Бенедетто (Di Benedetto) [35, 36]:

$$T_g(\alpha) = \frac{S\left(T_g^{\infty} - T_g^{0}\right)\alpha}{1 - (1 - S)\alpha} + T_g^{0},$$
(3)

где T_g^{∞} — температура стеклования связующего при $\alpha = 1$, T_g^0 — температура стеклования связующего при $\alpha = 0$, S — лежащий в диапазоне от 0 до 1 параметр, характеризующий структуру материала.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 1 2021



Рис. 8. Зависимость температуры стеклования T_g связующего марки ЭХД-МД от степени отверждения α при разных значениях структурного параметра *S*: *1* – 1, *2* – 0.75, *3* – 0.5, *4* – 0.25.

Оценка температуры стеклования неотвержденного связующего, T_g^0 , была проведена методом ДСК, для чего после совмещения компонентов связующего образец охлаждали, а затем нагревали со скоростью изменения температуры 10 К/мин. Полученные калориметрические кривые представлены на рис. 7. Для расчета зависимости (3) использовали значение максимальной температуры стеклования полностью отвержденного связующего марки ЭХД-МД $T_g^{\infty} = 235^{\circ}$ С, указанное в работе [8]. Результаты расчета при варьировании параметра S с шагом 0.25 показаны на рис. 8. Использование зависимости температуры стеклования от степени отверждения, $T_{g}(\alpha)$, совместно с термокинетической диаграммой (рис. 6) позволяет прогнозировать величину температуры стеклования связующего марки ЭХД-МД для различных условий изотермического отверждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ДСК при различных скоростях нагрева проведено измерение теплового эффекта реакции отверждения эпоксидного хлорсодержащего связующего марки ЭХД–МД. По калориметрическим данным с использованием модельно-независимого метода Фридмана идентифицированы значения энергии активации E_{α} и коэффициента пропорциональности A_{α} , характеризующих процесс отверждения в зависимости от степени конверсии α . Впервые рассчитаны изоконверсионные кривые отверждения хлорсодержащего связующего марки ЭХД–МД и построена термокинетическая диаграмма, позволяющая прогнозировать степень его отверждения при различных изотермических

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 1 2021

условиях. Методом ДСК проведена оценка температуры стеклования неотвержденного связующего и на основе уравнения Ди Бенедетто рассчитана зависимость температуры стеклования галогенсодержащего связующего марки ЭХД–МД от степени отверждения $T_g(\alpha)$. Полученные в работе результаты могут быть полезны при оптимизации технологических процессов изготовления изделий из ПКМ на основе ЭХД–МД.

Отдельные результаты настоящей работы получены в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 05.607.21.0321 по теме: "Разработка конструкторско-технологических решений модульных быстровозводимых опор линий электропередач с интегрированными системами непрерывного цифрового мониторинга состояния и термостабилизации грунта для обеспечения нужд регионов Арктики и Крайнего Севера" с Министерством науки и высшего образования РФ. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI60719X0321.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Молочев В.П.* // Механика композиц. матер. и конструкций. 2010. Т. 16. № 4. С. 587.
- 2. Шатров А.К., Михнев М.М., Баранов М.В. // Технол. машиностроения. 2015. № 4. С. 5.
- 3. *Бабичев А.А.* // Научные труды (Вестн. МАТИ). 2009. № 16. С. 41.
- 4. Shul's G.S., Zhukova Z.N., Mashinskaya G.P. // Proc. 1st Moscow Intern. Conf. on Composites. L.–N.Y.: Elsevier Appl. Sci., 1991. P. 704; https://doi.org/10.1007/978-94-011-3676-1 128
- Antipov Y.V., Kul'kov A.A., Pimenov N.V. // Polym. Sci. Ser. C. 2016. V. 58. № 1. P. 26; https://doi.org/10.1134/S181123821601001X
- Smerdov A.A. // Mech. Composite Mater. 2018. V. 54. № 3. P. 269; https://doi.org/10.1007/s11029-018-9738-4
- Смердов А.А., Буянов И.А., Чуднов И.В. // Изв. вузов. Машиностроение. 2012. № 8. С. 70.
- Пахомов К.С., Апексимов Н.В., Трофимов А.Н., Симонов-Емельянов И.Д. // Тонкие хим. технологии. 2014. Т. 9. № 1. С. 68.
- Курносов А.О., Раскутин А.Е., Мухаметов Р.Р., Мельников Д.А. // Вопр. материаловедения. 2016. № 4. С. 50; https://doi.org/10.22349/1994-6716-2016-88-4-50-62
- Yudin V.E., Svetlichnyi V.M. // Polym. Sci. Ser. C. 2016.
 V. 58. № 1. P. 16; https://doi.org/10.1134/S1811238216010124
- Аристов В.Ф., Халиманович В.И., Миронович В.В. и др. // Сибирский журн. науки и технологий. 2013. № 2(48). С. 159.
- 12. *Gurov D.A., Rabenok E.V., Novikov G.F.* // Russian chemical bulletin. 2018. V. 67. № 6. P. 1045; https://doi.org/10.1007/s11172-018-2178-4

- 13. Корнеева Н.В., Кудинов В.В., Крылов И.К., Мамонов В.И. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 9. С. 67; https://doi.org/10.1134/S0207401X19090036
- Куперман А.М., Горбаткина Ю.А., Турусов Р.А. // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 8. С. 50.
- Pakhomov K.S., Zarubina A.Yu., Antipov Yu.V., Simonov-Emel'yanov I.D. // Intern. Polym. Sci. Technol. 2013. V. 40. № 9. P. 33; https://doi.org/10.1177/0307174x1304000907
- Зарубина А.Ю., Пахомов К.С., Антипов Ю.В., Симонов-Емельянов И.Д. // Тонкие хим. технологии. 2012. Т. 7. № 4. С. 96.
- 17. Pakhomov K.S., Antipov Y.V., Simonov-Emel'yanov I.D. // Intern. Polym. Sci. Technol. 2017. V. 44. № 1. P. 27; https://doi.org/10.1177/0307174x1704400105
- Малков Г.В., Бакешко А.В. // Сб. тр. XII Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры – 2017". Черноголовка: ИПХФ РАН, 2017. С. 153.
- Хасбиуллин Р.Р., Матвеев В.В., Будылин Н.Ю. и др. // Сб. статей XXV Всерос. конф. и 16-й школы молод. ученых "Структура и динамика молекулярных систем". М.: ИФХЭ РАН, 2018. С. 97.
- 20. *Кепман А.В., Макаренко И.В., Страхов В.Л.* // Композиты и наноструктуры. 2016. Т. 8. № 4. С. 251.
- Enns J.B., Gillham J.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1983.
 V. 28. № 8. P. 2567.
- Urbaniak M., Grudzinski K. // Polimery. 2007. V. 52. № 2. P. 117; https://doi.org/10.14314/polimery.2007.117
- Ruiz E., Billotte C. // Polym. Compos. 2009. V. 30. № 10. P. 1450; https://doi.org/10.1002/pc.20710
- 24. Khaskov M.A. // Polym. Sci. Ser. B. 2017. V. 59. № 1. P. 51; https://doi.org/10.1134/S1560090417010080

- 25. *Кульков А.А. и др.* Машиностроение. Энциклопедия: в 40 томах. Т. II-4. М.: Машиностроение, 2005. С. 464.
- Стабилизатор СО-3. Сайт ФГБУН "Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН"; http://web.nioch.nsc.ru/nioch/templates/purity_iii/ files/researches/pdf/19 1 со 3.pdf.
- 27. Khabenko A.V., Ivanova S.M., Lisachenko N.G. // Polym. Sci. Ser. D. 2018. V. 11. № 3. P. 344; https://doi.org/10.1134/S1995421218030061
- Alexandrov I.A., Kapitanov A.V., Muranov A.N. et al. // J. Appl. Eng. Sci. 2019. V. 18. № 2. P. 1168; https://doi.org/10.35940/ijitee.b7662.129219
- 29. Barinov D.Y., Marakhovsky P.S., Kutsevich K.E., Chutskova Y.Y. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2017. V. 8. № 5. P. 662; https://doi.org/10.1134/S2075113317050057
- 30. Чуцкова Е.Ю., Алексашин В.М., Баринов Д.Я., Дементьева Л.А. // Тр. ВИАМ. 2015. № 5. С. 10; https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-1-12-12
- Гиззатова Э.Р., Исмагилова А.С., Спивак С.И., Подвальный С.Л. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 12. С. 58; https://doi.org/10.1134/S0207401X18110055
- 32. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 10. С. 9; https://doi.org/10.7868/S0207401X1610006X
- 33. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 23; https://doi.org/10.1134/S0207401X19040046
- Берлин А.А., Прочухан К.Ю., Прочухан Д.Ю., Прочухан Ю.А. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 12; https://doi.org/10.1134/S0207401X19040034
- 35. Pascault J.P., Williams R.J.J. // Polym. Bull. 1990. V. 24. № 1. P. 115; https://doi.org/10.1007/bf00298330
- Gorovaya T.A., Korotkov V.N. // Polym. Sci. Ser. A. 1997. V. 39. № 12. P. 1350.