

УДК 678.6

*Л.А. Проконова¹, Е.Ю. Головина¹***О СТАБИЛЬНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ЭПОКСИДНО-ДИАНОВЫХ СМОЛ ПОСЛЕ ОКОНЧАНИЯ
ГАРАНТИЙНОГО СРОКА ГОДНОСТИ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-13-20

Описаны методы проверки двух важных показателей качества эпоксидно-диановых олигомеров, выпускаемых отечественной промышленностью. Отмечены причины выбора конкретных методов исследования. Определено содержание эпоксидных групп и динамическая вязкость эпоксидно-диановых олигомеров с истекшим гарантийным сроком хранения. Обнаружено, что по истечении гарантийного срока хранения олигомеры высокой степени очистки длительное время сохраняют свои технологические свойства при соблюдении условий хранения.

Ключевые слова: эпоксидные смолы, содержание эпоксидных групп, динамическая вязкость, срок хранения, технологические свойства, входной контроль сырья.

*L.A. Prokopova¹, E.Yu. Golovina¹***ABOUT THE TECHNOLOGICAL PROPERTIES STABILITY
OF TYPE I EPOXY RESINS AFTER THE WARRANTY
PERIOD EXPIRATION**

Test methods for two important quality properties of type I epoxy resins produced by Russian industry are described. The reasons to select the specific research methods are noticed. The epoxy content and the dynamic viscosity of expired type I epoxy resins are determined. It was found that highly purified expired type I epoxy resins preserve their technological properties for a long time subject to the storage conditions.

Keywords: epoxy resins, epoxy contents, dynamic viscosity, expiry, technological properties, raw materials control.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Полимерные материалы окружают нас повсюду: от удобных пластиковых окон до их рекламы на билборде, от мобильного телефона до космического спутника, – развитие таких технологий требует разработки новых материалов с высокими значениями прочности и модуля упругости, устойчивостью к усталостным нагрузкам и коррозии, при этом эти материалы должны обладать низкой массой, хорошей износостойкостью в экстремальных условиях. Для массового потребления также имеет значение экономически выгодное производство и долговечность. Достижение высоких показателей этих свойств возможно при изготовлении полимерных композиционных материалов (ПКМ) – композитов. Эти материалы, состоящие из двух и более компонентов (связующей полимерной матрицы и твердой армирующей фазы), обладают особыми свойствами, отличными от суммы свойств их частей.

Для армирования ПКМ применяют различные материалы: стеклянные и асбестовые волокна, бумагу (целлюлозу), полиамидные, углеродные, графитовые, борные,

а также стальные волокна. Ведутся исследования по введению в композиции наноразмерного кремнезема Аэросил А300 с целью повышения их термо- и хемостойкости [1], по использованию углеродных наночастиц в связующих [2], полых микросфер [3]. Выбор армирующего наполнителя зависит от требований, предъявляемых к значениям модуля упругости, прочности, погодо- [4], био- и пожаростойкости, электропроводности, хемостойкости и др., а также к технологии получения материала [5]. Эти же требования, а также сочетаемость компонентов, определяют и выбор остальных составляющих композита: типа связующего, замасливателя [6], пластификаторов и пр.

Все связующие для ПКМ можно отнести к одной из двух групп: термопластичные, или термопласты (способные размягчаться и затвердевать при изменении температуры), и терморективные, или реактопласты (переходят в неплавкое и нерастворимое состояние при нагревании или отверждении их холодным способом). Наибольшее распространение в композитах получили именно реактопласты, создающие при отверждении жесткую структуру, однако и термопласты применяют в композициях как в качестве добавки, модифицирующей их свойства, так и в виде основного связующего в ПКМ [7, 8]. Терморективные связующие весьма разнообразны по составу: полиэфирные, фенольные, меламиновые, эпоксидные смолы. Для улучшения комплекса технологических и потребительских свойств эпоксидного связующего в его состав также вводят низковязкие олигомеры, эпоксिनволачные олигомеры [9], разбавители, пластификаторы, флексибилизаторы, растворители, красители и другие модификаторы различной природы [10].

Одним из часто используемых компонентов терморективных связующих для ПКМ являются эпоксидные смолы (или олигомеры), за счет их разнообразия, возможностей модификации, хорошего сродства ко многим подложкам и наполнителям, а также химической стойкости отвержденной композиции [5]. В зависимости от содержания функциональных групп и молекулярной массы олигомеры могут быть жидкими, вязкими или твердыми продуктами. Растворимость олигомеров также обусловлена их молекулярно-массовым распределением [11].

Далее рассмотрим одну из первых полученных разновидностей эпоксидных смол – эпоксидные диановые смолы. Они являются плавкими низкомолекулярными продуктами конденсации эпихлоргидрина и дифенилолпропана (бисфенола А) в присутствии щелочи. Изменяя соотношение исходных компонентов, производят смолы различной молекулярной массы [12]. Терморективны не сами эпоксидные олигомеры, а композиции их с отвердителями и катализаторами – связующие. При взаимодействии смол и реагентов, содержащих подвижный атом водорода, такие композиции отверждаются, образуя неплавкие и нерастворимые продукты [13]. Отверждение обычно не сопровождается выделением побочных продуктов [9], а отверждаемая композиция отличается малой усадкой. Свойства продуктов отверждения эпоксидно-диановых смол зависят от их молекулярной массы: с ее увеличением повышается эластичность отвержденных смол, снижается теплостойкость; при этом применение различных типов отвердителей также по-разному отражается на указанных свойствах смол после перехода в нерастворимое состояние [12, 14].

Одни из самых важных показателей качества эпоксидных смол – это реакционная способность, вязкость и время желатинизации.

Реакционная способность может быть выражена несколькими способами. В русскоязычных научных источниках чаще всего приводится массовое содержание эпоксидных групп в смоле или композиции в процентах. Однако более удобный для расчета соотношения количества смолы и отвердителя показатель – эпоксидный эквивалент или эпоксиэквивалентная масса (в зарубежной научной литературе – weight per epoxу equivalent (WPE)). Это масса смолы (обычно в граммах), содержащая 1 моль эпоксидных групп [15].

Встречаются также такие характеристики, как количество эпоксидных групп (в граммах или молях) в некотором количестве смолы (обычно в 100 г) [15]; эпоксизначение – сколько моль эквивалентов эпоксидного кислорода в 100 г смолы; процентное содержание кислорода эпоксидного кольца в смоле [11].

Еще один способ описать реакционную способность смолы, который, однако, редко нормируется, – ее функциональность f , т. е. сколько функциональных групп имеется в одной молекуле смолы [11]. Для описываемых смол наиболее важна информация о функциональности по эпоксидным группам. Эпоксидные смолы, состоящие из молекул с концевыми эпоксигруппами, считаются бифункциональными ($f=2$), однако в производстве невозможно создать идеальный продукт – функциональность всех молекул продукта не всегда идентична, из-за чего при отверждении могут возникать микродефекты структуры. Распределение по типу функциональности позволяет прогнозировать дефектность структуры эпоксидного материала. С ростом молекулярной массы содержание моно- и бесфункциональных молекул в смоле возрастает. Кроме того, существуют полифункциональные смолы. Описанный параметр в них изменяется в более широких пределах в зависимости от поставленных задач и технологии производства смол [16].

Для того чтобы определить содержание эпоксидных групп в продукте, можно воспользоваться различными приемами химического анализа. Эпоксидные группы легко присоединяют нуклеофильные агенты, и эта реакция идет количественно, поэтому наиболее распространены два метода:

– реакция смолы с бромистоводородной кислотой в среде уксусной кислоты (бромистоводородная кислота в уксусной кислоте проявляет более сильные кислотные свойства, чем хлористоводородная);

– реакция с хлористоводородной кислотой в среде ацетона, абсолютированного диэтилового эфира, диоксана [17], пиридина, изопропилового спирта [11].

Пригодность метода анализа определяется тем, в какой степени протекают нежелательные побочные реакции [18]. Реакции, протекание которых нельзя учесть в расчете результатов, мешают точному определению. Один из первых способов, предложенных для определения эпоксидных групп, был основан на гидрохлорировании эпоксидной группы в растворе пиридина, который затем заменили на раствор пиридинийхлорида в хлороформе [18]. Этот метод считался наиболее точным, однако на производстве нужен еще быстрый и удобный в работе лабораторный метод анализа. В ГОСТ 12497–78 описаны несколько методов: три варианта прямого титрования и два варианта – обратного [19].

Прямой метод – простейший вариант титрования, он состоит в добавлении к раствору определяемого вещества стандартного раствора (титрованного раствора, титранта) из калиброванной бюретки. Такой способ, классифицируемый как метод отдельных навесок, считается наиболее точным титриметрическим методом анализа [20]. Сам процесс титрования может занимать всего несколько минут в случае наличия в лаборатории растворов требуемых реагентов. Зная сколько вещества взято для анализа и количество титранта, содержание функциональных групп в этом веществе легко вычисляется [21]. Однако применение прямого титрования именно для определения массовой доли эпоксидных групп связано с высокой стоимостью реактивов, необходимых для анализа, так как сроки хранения приготовленных растворов коротки. Кроме того, прямой метод титрования неприменим в случае наличия аминного азота в составе эпоксидного соединения.

По вышеуказанным причинам чаще применяется метод обратного титрования – в нем используются более распространенные и простые реактивы, однако требуется некоторое количество времени для полного прохождения реакции присоединения кислоты к эпоксидной смоле. Метод обратного титрования, также называемый титрованием по

остатку, заключается в добавлении к раствору определяемого вещества точно измеренного объема реагента, взятого в избытке. Избыток этого реагента, не пошедший на химическую реакцию, оттитровывают стандартным раствором титранта и при расчете вычитают его из количества титранта, затрачиваемого на реакцию с полным объемом реагента. Таким образом, из количества стандартного раствора, пошедшего на титрование образца и контрольной пробы (растворитель без определяемого вещества), можно вычислить содержание функциональных групп, которые успешно прореагировали [21]. При добавлении пипеткой реагента к раствору смолы возникает незначительная погрешность, поэтому такой метод анализа считается менее точным [20]. Однако при доверительной вероятности $P=0,95$ сходящимися считаются результаты, разница между которыми не превышает 0,25% [19], что достаточно для производственных целей.

Вязкость является важным технологическим параметром, так как определяет режимы синтеза полимерного связующего и последующей пропитки им наполнителя. Рассматриваемые в данной работе эпоксидные олигомеры, в силу отсутствия дополнительных компонентов и фаз, обладают реологическими свойствами ньютоновских жидкостей: их вязкость при любой температуре в рамках технологии производства не зависит от скорости деформации [22]. Однако она заметно коррелирует с молекулярной массой, точнее, молекулярно-массовым распределением, олигомера и температурой испытания. Вязкость возрастает с увеличением молекулярной массы смолы и значительно снижается с повышением температуры [23]. Даже небольшие колебания температуры испытаний могут заметно влиять на вязкость смол.

Динамическая вязкость ньютоновской жидкости может быть рассчитана как произведение плотности и кинематической вязкости. Кинематическая вязкость, как мера сопротивления течению под действием гравитации, прямо пропорциональна времени истечения определенного объема жидкости через капилляр известного диаметра [24]. Капиллярные вискозиметры широко применяются для жидкостей такого типа.

Материалы и методы

В данной работе исследованы эпоксидно-диановые смолы высокой степени очистки марок ЭД-8, ЭД-16, ЭД-20 и ЭД-22 от одного и того же производителя, соответствующие ГОСТ 10587–84 [25]. У всех испытанных смол истек гарантийный срок хранения (табл. 1).

Так, гарантийный срок хранения смол составляет один год, а для марки ЭД-20 – полтора года со дня изготовления [25].

Таблица 1

Основные характеристики исследуемых эпоксидно-диановых смол [25]

Свойства	Значения свойств для смолы марки			
	ЭД-22	ЭД-20	ЭД-16	ЭД-8
Массовая доля эпоксидных групп, %	22,1–23,6	20,0–22,5	16,0–18,0	8,5–10,0
Молекулярная масса	Не более 390	390–430	480–540	860–1100
Эпоксидный эквивалент, г смолы/моль	195–183	216–195	269–239	537–430
Внешний вид смолы	Низковязкая прозрачная	Вязкая прозрачная	Высоковязкая прозрачная	Твердая прозрачная
Фракционный состав*, %:				
n_0	83–88	75–84	39–48	10–16
n_1	9–13	11–18	24–28	15–15
n_2	0–4	2,5–6	11–15	8–12
n_3	0–0	0,5–4	4–6	6–9
n_4	0–0	0–0	4–10	2–5

* n_0 – n_4 – число звеньев мономера в цепи олигомера (степень полимеризации) [26].

Для определения содержания эпоксидных групп использовали методику из ГОСТ 12497–78 – обратный метод, визуальное титрование. Сущность этого метода заключается в титровании раствором щелочи избытка соляной кислоты в ацетоновом растворе после реакции с эпоксидным соединением, конечную точку определяли визуально с помощью индикатора метилового красного [19]. Из каждой емкости со смолой отбирали по две отдельные пробы, из каждой пробы брали по две параллельных навески для проведения анализа.

Массовую долю эпоксидных групп вычисляли по формуле

$$X = \frac{(V_k - V) \cdot K \cdot 0,0043 \cdot 100}{m},$$

где V_k , V – объем 0,1 н раствора натрия гидроксида, пошедший на титрование в контрольном опыте и пробы соответственно; m – масса анализируемой смолы; K – коэффициент поправки для приведения концентрации раствора натрия гидроксида точно к 0,1 н; 0,0043 – масса эпоксидных групп, соответствующая точно 0,1 н раствору натрия гидроксида; 100 – множитель для перевода долей из единиц в проценты [19].

Динамическую вязкость определяли по ГОСТ 10587–84 [25] при помощи капиллярного вискозиметра ВПЖ-2 (диаметр капилляра 4,66 мм), опущенного в водяной термостат, с возможностью поддержания температуры с точностью 0,1°C. Вязкость определяли при следующих температурах: для смол ЭД-22 и ЭД-20 – при 25,0°C; для смолы ЭД-16 – при 50,0°C. Проводили по три определения в соответствии с инструкцией к вискозиметру, для расчета брали среднее значение времени истечения. Для каждой из двух взятых проб олигомера делалось по два параллельных определения.

Динамическую вязкость вычисляли по формуле

$$\eta = K \cdot \tau \cdot \rho \cdot 10^{-3},$$

где K – постоянная вискозиметра, мм²/с²; τ – среднее арифметическое трех измерений времени истечения одной пробы смолы, с; ρ – плотность смолы при соответствующей температуре, г/см³.

Для того чтобы показать точность методов анализа и для учета влияния случайных погрешностей, для обработки результатов использовали методы математической статистики для небольшого числа определений. Рассчитывали: среднее арифметическое всех параллельных определений – \bar{X} ; стандартное отклонение среднего арифметического (погрешность среднего арифметического) – $S_{\bar{X}}$; доверительный интервал (абсолютная погрешность) – ε . Критерий Стьюдента t_∞ в расчете был взят для получения доверительного интервала со степенью вероятности 95% при $n=4$ (четыре определения).

Результаты и обсуждение

Внешний вид всех образцов смол соответствует ГОСТ 10587–84.

Таблица 2

Результаты определения динамической вязкости

Марка смолы	Номер партии	Срок хранения, мес	Динамическая вязкость, Па·с		
			Норма по ГОСТ 10587–84	Результаты анализа	
				\bar{X}	ε
ЭД-16	1	104	5–20	15,40	0,11
	2	87		19,68	0,03
ЭД-20	1	91	12–25	15,53	0,15
	5	21		18,35	0,14
	6	26		17,98	0,14
	7	26		17,02	0,12
ЭД-22	1	76	7–12	9,15	0,14
	2	69		10,31	0,12

Как видно из данных табл. 2, динамическая вязкость всех восьми перечисленных в ней образцов олигомеров находится в нормативных границах и соответствует структурным особенностям смол: вязкость смолы ЭД-22, имеющей наименьшую молекулярную массу, меньше, чем вязкость смолы ЭД-20. Этот же показатель для смолы ЭД-16 измерялся при более высокой температуре (50,0°С), так как при температуре 25,0°С определить его не представляется возможным. При комнатной температуре более высокомолекулярный олигомер ЭД-16 – почти твердый.

Таблица 3

Результаты определения массовой доли эпоксидных групп

Марка смолы	Номер партии	Срок хранения, мес	Массовая доля эпоксидных групп, %		
			Норма по ГОСТ 10587–84	Результаты анализа	
				\bar{X}	ϵ
ЭД-8	1	68	8,5–10,0	9,15	0,07
	2	53		8,80	0,12
	2	87		8,41	0,03
	3	65		9,08	0,11
	4	35		9,58	0,11
	5	41		8,55	0,06
ЭД-16	1	67	16,0–18,0	17,39	0,11
	1	104		16,76	0,10
	2	87		16,48	0,16
	3	41		16,81	0,07
ЭД-20	1	55	20,0–22,5	22,18	0,13
	1	91		21,89	0,07
	2	43		21,98	0,12
	3	39		21,81	0,10
	4	23		22,18	0,11
ЭД-22	1	76	22,1–23,6	22,98	0,13
	2	69		23,19	0,05
	3	40		22,84	0,08
	4	15		23,44	0,05
	5	46		22,73	0,06

Представленные в табл. 2 и 3 данные показывают соответствие эпоксидно-диановых смол нескольким важным для перечисленных олигомеров свойствам.

Во-первых, содержание эпоксидных групп, как и динамическая вязкость, коррелирует с молекулярно-массовым распределением описываемых смол, указанным в табл. 1, – чем выше молекулярная масса смолы, тем ниже содержание эпоксидных групп в ней, так как олигомеры этого ряда считаются бифункциональными.

Во-вторых, на примере смол ЭД-8 (партия 2), ЭД-16 (партия 1) и ЭД-20 (партия 1) видно, что с течением времени содержание эпоксидных групп в смолах медленно снижается, и смола ЭД-8 (партия 2) спустя 87 мес уже непригодна для работы по причине несоответствия этому важному нормативному показателю.

Заключения

По результатам определения массовой доли эпоксидных групп двойной выборки двадцати образцов эпоксидно-диановых смол с истекшим гарантийным сроком хранения только смола ЭД-8, срок хранения которой превысил 84 мес, не прошла испытания.

При этом отмечается, что в случае повторных испытаний через некоторое время наблюдается постепенное снижение содержания указанных функциональных групп.

Показатель динамической вязкости у всех исследованных образцов находится в пределах нормы. Вязкость смолы ЭД-8 не исследовали, так как эта смола является твердой.

Существует мнение, что при длительном хранении эпоксидно-диановые смолы указанного ряда имеют склонность к повышению вязкости, вероятно, вследствие снижения количества эпоксидных групп, которые при распаде образуют дополнительные химические связи. Однако это утверждение требует дополнительных исследований.

Результаты показывают, что эпоксидно-диановые смолы указанного ряда демонстрируют хорошую стабильность свойств при соблюдении режима хранения. Если технология производства позволяет, то в случае истечения гарантийного срока потребитель может использовать смолу, предварительно проконтролировав ее показатели качества. Для того чтобы удостовериться в возможности применения олигомеров в производстве, обязательно требуется проведение дополнительных испытаний на самые важные нормативные показатели: массовая доля эпоксидных групп, динамическая вязкость и время желатинизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Старокадомский Д., Сигарева Н., Мисчанчук Б. и др. Анализ зависимостей «концентрация аэросил А300 – свойства эпоксиполимера» // Пластические массы. 2013. №9. С. 42–46.
2. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. №3–4. С. 24–42.
3. Аристова Е.Ю., Денисова В.А., Дрожжин В.С. и др. Композиционные материалы с использованием полых микросфер // Авиационные материалы и технологии. 2018. №1 (50). С. 52–57. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-52-57.
4. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагонасыщение конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №2 (47). С. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
5. Любин Дж. Справочник по композиционным материалам. М.: Машиностроение, 1988. 448 с.
6. Мелехина М.И., Кавун Н.С., Ракитина В.П. Эпоксидные стеклопластики с улучшенной влаго- и водостойкостью // Авиационные материалы и технологии. 2013. №2. С. 29–31.
7. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Перфилова Д.Н. Полимерные композиционные материалы на термопластичной матрице // Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. №10. С. 61–71.
8. Меркулова Ю.И., Мухаметов Р.Р. Низковязкое эпоксидное связующее для переработки методом вакуумной инфузии // Авиационные материалы и технологии. 2014. №1. С. 39–41. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-39-41.
9. Лизунов Д.А., Осипчик В.С., Олихова Ю.В., Кравченко Т.П. Влияние эпоксиноволачного олигомера на свойства эпоксифенольного связующего и углепластиков на его основе // Пластические массы. 2013. №9. С. 39–42.
10. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. 371 с.
11. Кастерина Т.Н., Калинина Л.С. Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. М.: Гос. науч.-технич. изд-во хим. лит., 1963. 288 с.
12. Гарбар М.И., Катаев В.М., Акутин М.С. Справочник по пластическим массам. М.: Химия, 1969. 520 с.

13. Воробьев А. Эпоксидные смолы // Компоненты и технологии. 2003. №8. С. 170–173.
14. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973. 415 с.
15. Standard Specification for Epoxy Resins: ASTM D1763-00. ASTM International, 2013. 4 p.
16. Кочнова З.А., Жаворонков Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. М.: Пэйнт-Медиа, 2006. 200 с.
17. Козлова В.И. Анализ конденсационных полимеров. М.: Химия, 1984. 296 с.
18. Клайн Г. Аналитическая химия полимеров. М.: Изд-во иностранной лит., 1963. Том 1. 592 с.
19. ГОСТ 12497–78. Пластмассы. Методы определения содержания эпоксидных групп. М.: Госстандарт, 1978. 12 с.
20. Алексеев В.Н. Количественный анализ. Издание 4-е изд. М.: Химия, 1972. 504 с.
21. Крешков А.П. Основы аналитической химии. М.: Химия, 1971. Том 2. 456 с.
22. Корохин Р.А., Солодилов В.И., Отегов А.В., Горбаткина Ю.А. Вязкость дисперсно-наполненных эпоксидных композиций // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. №2. С. 2–7.
23. Суриков П.В., Трофимов А.Н., Кохан Е.И. и др. Влияние молекулярной массы и молекулярно-массового распределения на реологические свойства эпоксидных олигомеров // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. №5. С. 87–90.
24. ГОСТ 33–2016. Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости. М.: Стандартиформ, 2017. 39 с.
25. ГОСТ 10587–84. Смолы эпоксидно-диановые неотвержденные. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1989. 10 с.
26. Кабанов В.А. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. 1152 с.