

## ТЕРМОХИМИЯ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Хасбиуллин Р.Р.<sup>1</sup>, Матвеев В.В.<sup>1</sup>, Будылин Н.Ю.<sup>1</sup>, Чалых А.Е.<sup>1</sup>,  
Антипов Ю.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН*

<sup>2</sup>*АО «ЦНИИСМ», г. Хотьково*

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии в изотермическом и неизотермическом режимах проведено исследование процессов отверждения эпоксидных связующих марки ЭХД-МД и ЭДТ-10. Получены скоростные зависимости критических температур и теплот отверждения. По полученным значениям теплот реакций оценены степени конверсии исследуемых композиций на различных стадиях отверждения.

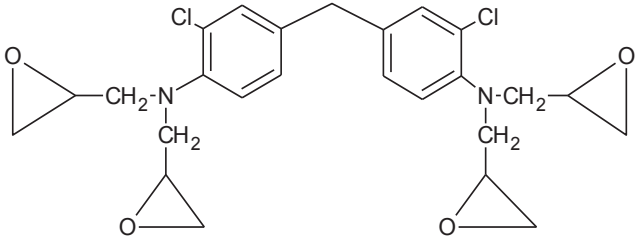
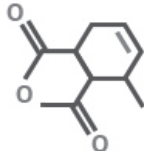
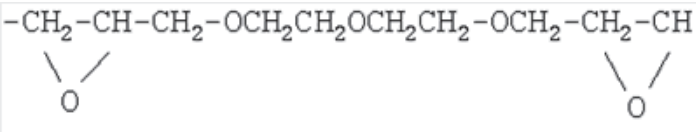
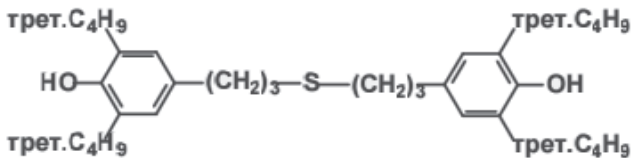
### *ВВЕДЕНИЕ*

Основным физико-химическим процессом, происходящим при получении угле- и органопластиков на основе эпоксидных связующих и, соответственно, напрямую влияющим на конечные эксплуатационные характеристики композиционных материалов (КМ), является процесс отверждения связующего. При этом для выбора оптимальных условий обработки КМ необходимо иметь информацию как о значениях критических температур реакции структурообразования, так и о конкретных значениях степеней конверсии на различных стадиях технологического процесса. В рамках данной работы с целью получения указанных характеристик реакций отверждения проведено исследование процессов отверждения эпоксидных связующих марок ЭДТ-10 и ЭХД-МД в изотермическом и неизотермическом режимах термообработки.

**ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Связующее ЭХД-МД представляет собой продукт совмещения эпоксидной смолы ЭХД (100 масс.ч.) с отвердителем – изометилтетрагидрофталевым ангидридом (ИМТГФА) (86 масс.ч.) и расплавом стабилизатора СО-3 (0,5 масс.ч.) в алифатической эпоксидной смоле ДЭГ-1 (9,5 масс.ч.).

Таблица 1.

Наименование компонента	Химическая формула
Смола эпоксидная ЭХД	
Изометилтетрагидрофтале- вый ангидрид (ИМТГФА)	
алифатическая эпоксидная смола ДЭГ-1	
стабилизатор СО-3	

Связующее марки ЭДТ-10 представляет собой продукт совмещения эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 (100 масс.ч.) с алифатической смолой ДЭГ-1 (10 масс.ч.) и отвердителем – триэтаноламиноитанатом (ТЭАТ-1) (11 масс.ч.).

Таблица 2.

Наименование компонента	Химическая формула
Смола эпокси-диановая ЭД-20	
Смола эпоксидная алифатическая марки ДЭГ-1	
Триэтаноламинтанат (ТЭАТ-1)	$(C_6H_{12}O_3N)_4Ti_3$

Измерения тепловых эффектов реакций проводили на дифференциальном сканирующем калориметре NETZCH DSC 204 F1 Phoenix в диапазоне температур от 25 до 250 °С. Навеска связующего составляла 18-25 мг.

Были использованы два режима проведения измерений. Первый режим – неизотермический нагрев образца связующего с различными скоростями: 2,5; 5; 10; 20 град/мин. Второй – ступенчатый изотермический режим, который соответствовал режимам для ЭДТ-10 :100 °С – час, 120 °С – 2 часа, 140 °С – 3 часа, 160 °С – 6 часов; для ЭХД-МД: 100 °С – 1 час, 130 °С – 2 час, 160 °С – 5 часов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные термограммы представлены на рис. 1 и 2. Видно, что для всех исследованных образцов наблюдается экзотермическая реакция образования пространственно-сшитой структуры в диапазоне температур от 100–220 °С.

Определены теплоты реакции отверждения, соответствующие экзотермическим максимумам кинетических кривых. Результаты расчетов представлены в таблице 3. Полученные нами значения тепловых эффектов структурообразования близки к опубликованным ранее в литературе [1].

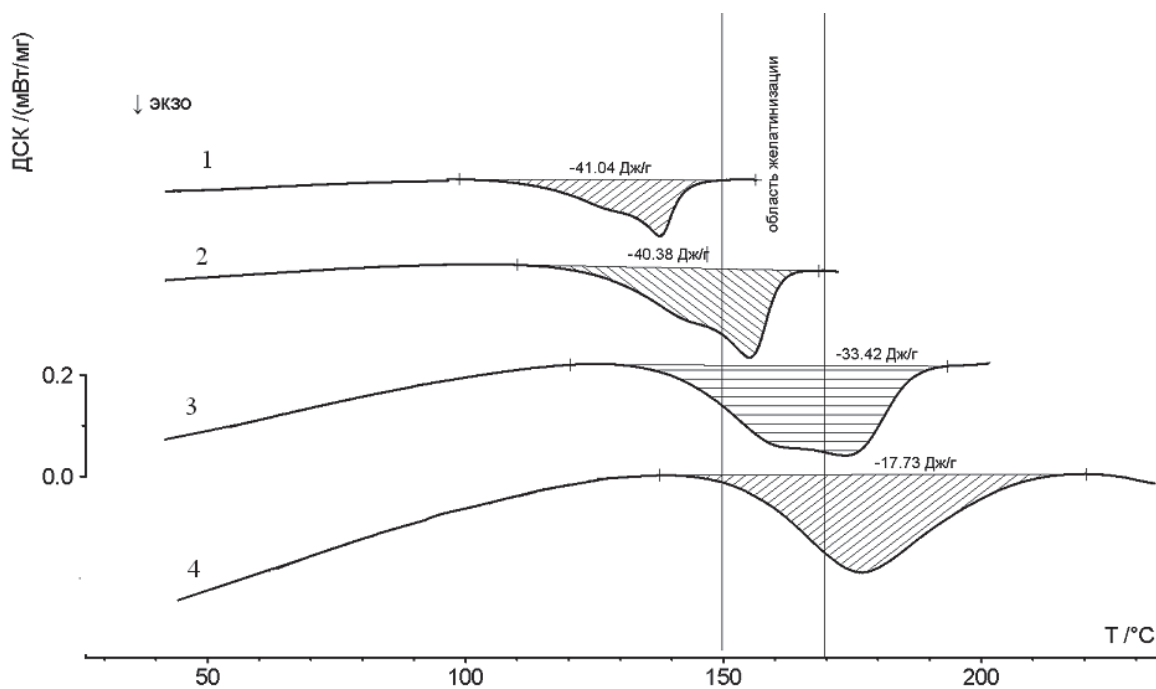


Рис. 1. Термограммы нагревания образца связующего ЭДТ-10. Скорости подъема температуры: 1 – 2,5; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20 град/мин.

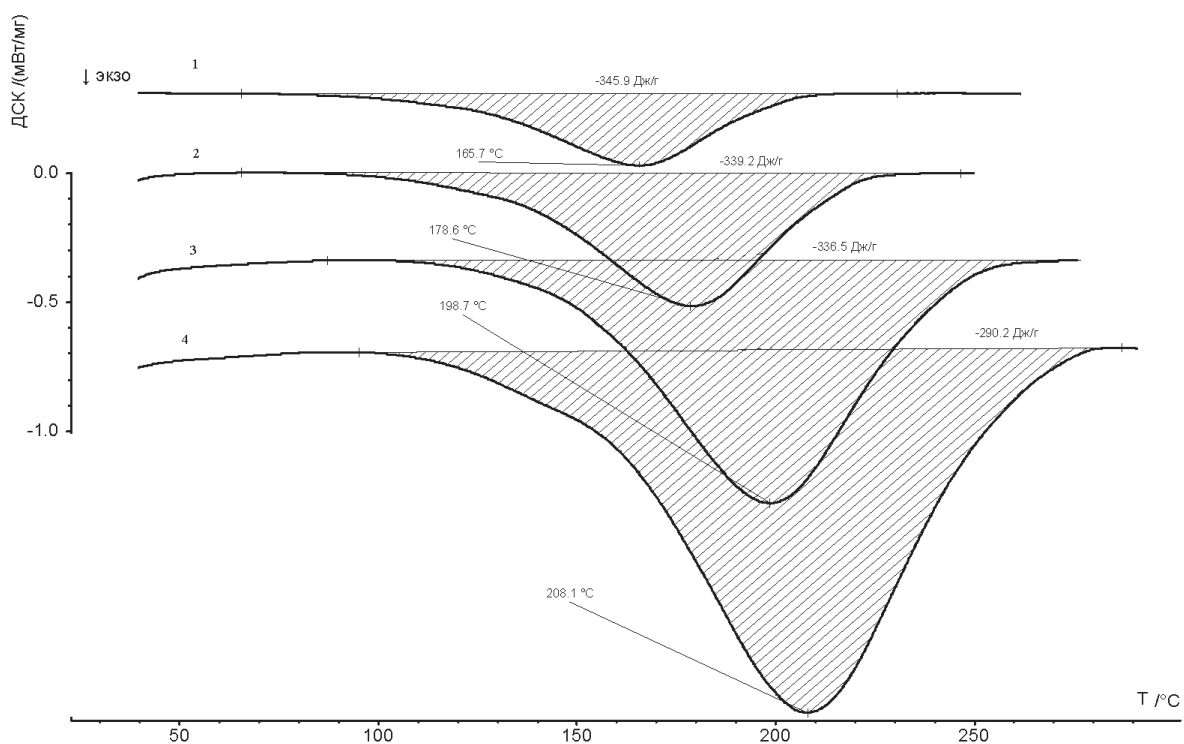


Рис. 2. Термограммы нагревания образца связующего ЭХД-МД. Скорости подъема температуры: 1 – 2,5; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20 град/мин. На рисунке обозначены теплоты реакции формирования сетчатой структуры.

По теплотам реакции отверждения были построены зависимости теплового эффекта ( $\Delta H$ ) от скорости нагревания и в рамках линейной модели проведена экстраполяция полученных зависимостей на нулевую скорость нагрева. Для этого состояния определена величина  $\Delta H$ , соответствующая 100 % степени конверсии, которая для образца ЭДТ-10 составляет 46,2 Дж/г.

Таблица 3. Зависимость теплового эффекта реакции отверждения связующего ЭДТ-10 и ЭХД-МД от скорости нагрева.

Скорость нагрева, град/мин	$\Delta H^*$ , Дж/г	$\Delta H^{**}$ Дж/г
0	46,2	357,6
2,5	41,3	345,9
5	40,4	339,2
10	33,4	336,5
20	17,7	290,2

\*для ЭДТ-10, \*\* ЭХД-МД

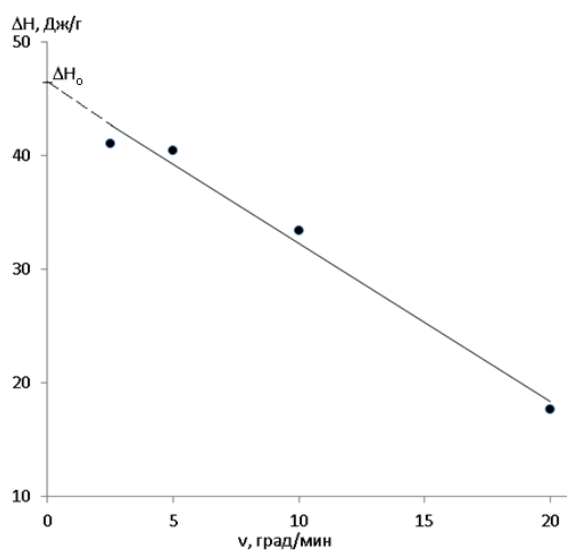


Рис. 3. Зависимость тепловых эффектов реакции отверждения от скорости подъема температуры. ЭДТ-10.

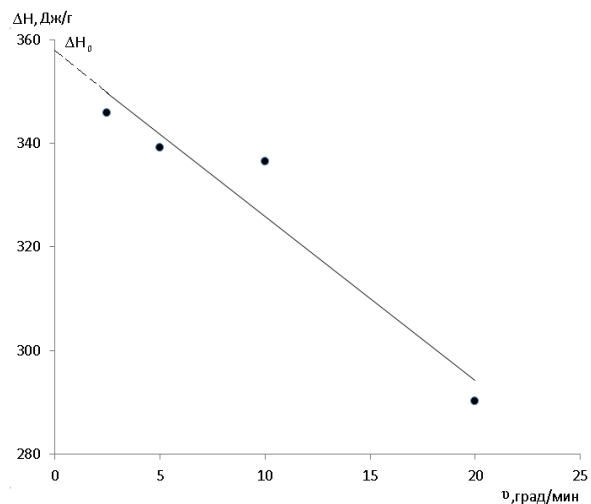


Рис. 4. Зависимость тепловых эффектов реакции отверждения от скорости подъема температуры. ЭХД-МД.

На рис. 5 и 6 представлены термограммы, полученные в режиме изотермического проведения процесса, соответствующему принятому в технологии переработки режиму термообработки композиционного материала. Каждая кинетическая кривая была обработана с целью получения ин-

формации о кинетике изменения теплового эффекта в процессе отверждения. Численные значения  $\Delta H$  представлены в таблицах 4 и 5. По результатам тепловых эффектов были рассчитаны степени конверсии, используя уравнение:

$$\varphi = \frac{\Delta H(t_i)}{\Delta H(t_0)}, \quad \%$$

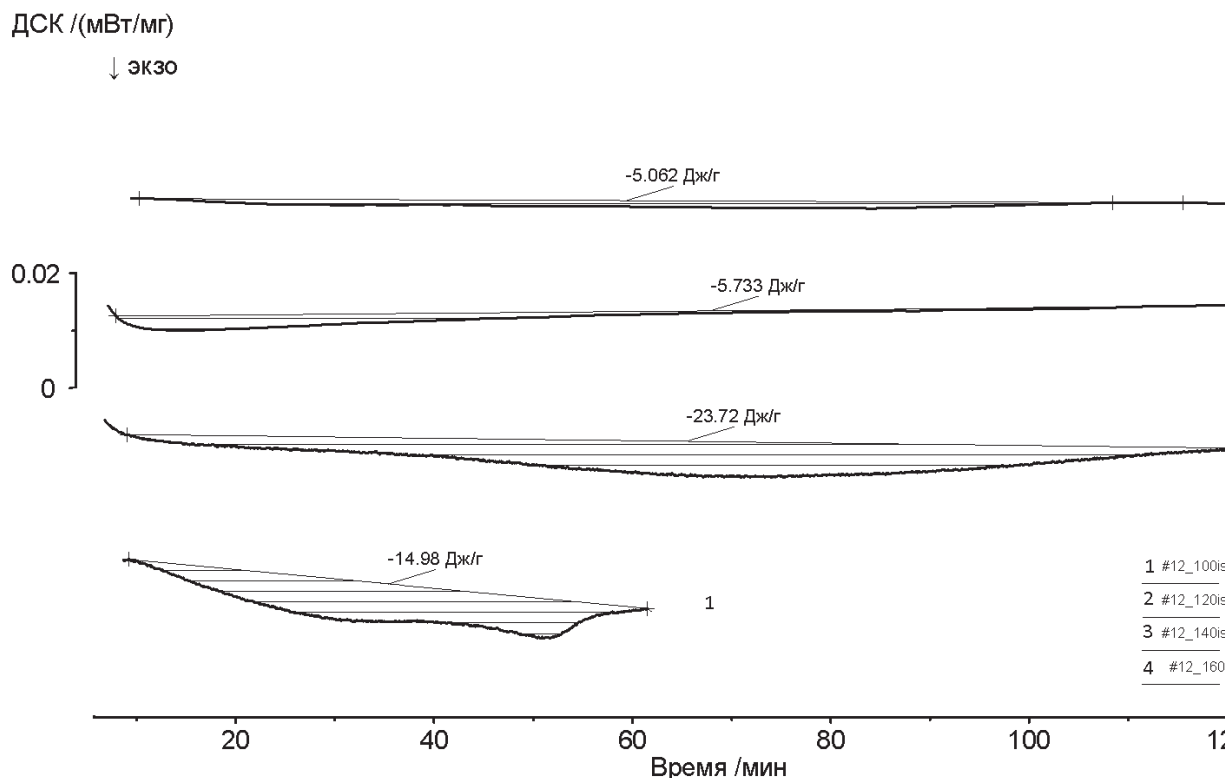


Рис. 5. Термограммы структурообразования в режиме изотермического проведения процесса отверждения связующего ЭДТ-10.

Таблица 4. Зависимость тепловых эффектов отверждения связующего ЭДТ-10 при изотермическом режиме проведения процесса отверждения.

Т, °С	$\Delta H$ , Дж/г	Степень конверсии, %*
100	15,0	30
120	23,7	48
140	5,7	12
160	5,1	10

\*- погрешность измерения степени отверждения по предварительным данным 8 %.

Таблица 5. Зависимость тепловых эффектов отверждения связующего ЭХД-МД при изотермическом режиме проведения процесса отверждения.

Т, °С	$\Delta H$ , Дж/г	Степень конверсии, %*
100	226,8	64
130	105	30

160	23,4	6
-----	------	---

\*- погрешность измерения степени отверждения по предварительным данным 8 %.

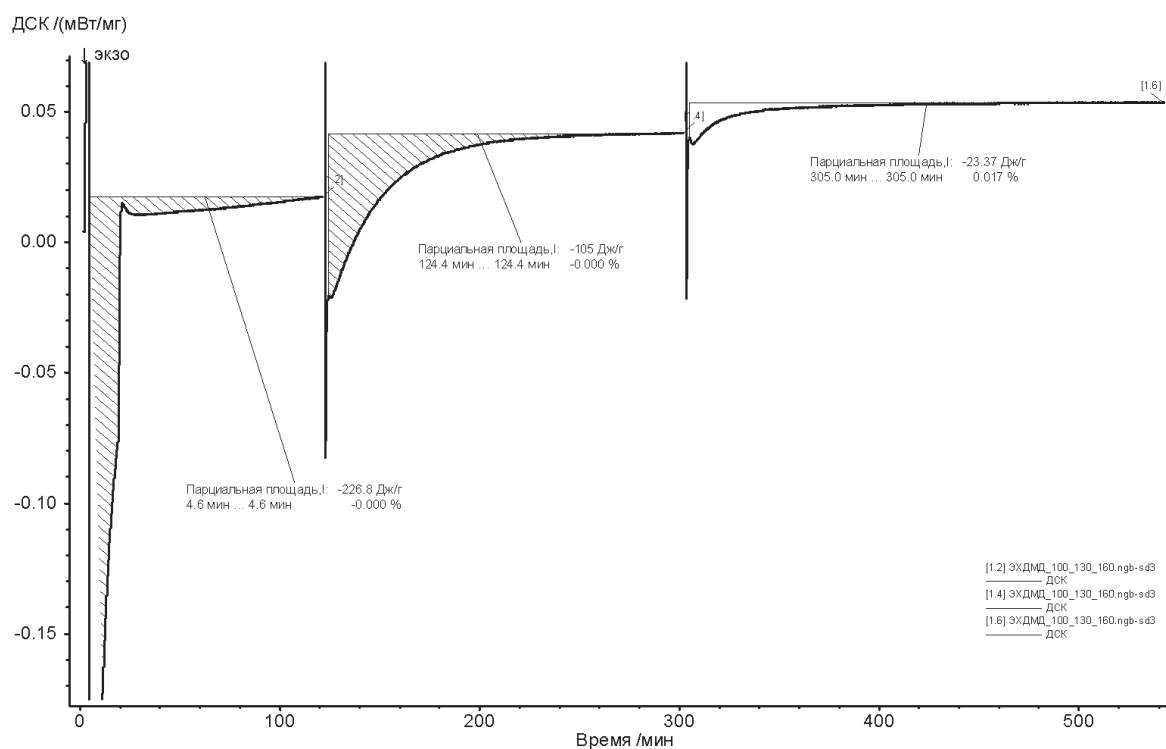


Рис. 6. Термограммы структурообразования в режиме изотермического проведения процесса отверждения связующего ЭХД-МД.

Можно видеть, что основные изменения в структуре связующего ЭДТ-10 протекают в интервале температур от 100 до 120 °С, в структуре связующего ЭХД-МД при температуре около 100 °С. Мы предполагаем, что в этой области температур происходят основные процессы смачивания волокон, миграции связующих и заполнение межволоконного пространства, формирование пространственно-сшитых структур. При более высоких температурах происходит отжиг системы, сопровождающийся снижением внутренних напряжений, изменений свободного объема в сетке.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кепман А.В., Макаренко И.В., Страхов В.Л. /Экспериментальное исследование комплекса термохимических, теплофизических свойств и кинетики процесса отверждения полимерных композиционных мате-

риалов/ Композиты и наноструктуры. 2016. Т.8. №4. С.251-264.