Вестник МИТХТ, 2012, т. 7, № 4

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 678.01; 678.744.422.03

СРАВНЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОКСИДА ЦИНКА И ШУНГИТА В СВЯЗИ С ИХ ДЕЙСТВИЕМ В КАЧЕСТВЕ АКТИВАТОРОВ СЕРНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ

Е.А. Астахова, аспирант, *Хоанг Ким Бонг, профессор, В.А. Шершнев,

профессор, С.В. Резниченко, заведующий кафедрой

кафедра Химии и физики полимеров и полимерных материалов им. Б.А. Догадкина * кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: zhivinaea@rambler.ru

паров бензола методом БЭТ. Рассчитаны удельные поверхности, построены кривые распределения объемов пор по их размерам. Показана возможность применения шунгита в качестве активатора серной вулканизации бутадиен-нитрильных каучуков

Determination of the adsorption characteristics of zinc oxide and shungite with respect to benzene vapor adsorption was carried out by the BET method. The specific surface area was calculated, the curves of pore volumes distribution according to their size were constructed. The possibility of using shungite as an activator of sulfur vulcanization of butadiene-nitrile rubbers was shown.

Ключевые слова: шунгит, метод БЭТ, удельная поверхность, активаторы вулканизации, серная вулканизация.

Key words: shungite, BET method, specific surface area, activators of vulcanization, sulfur vulcanization.

Введение

Активаторы вулканизации являются одним из важнейших компонентов резиновой смеси. главным образом в серных вулканизующих системах. В их присутствии формируется более плотная и совершенная сетка вулканизационных связей. Основным активатором в этих системах, широко используемым в настоящее время, является оксид цинка. По вопросам механизма и роли активаторов имеется большое количество публикаций, часть из которых рассмотрена в обзоре Шершнева В.А. [1, 2], они посвящены адсорбционным и хемосорбционным свойствам оксида цинка и некоторых других оксидов металлов. В ряде работ [3, 4] поднимается вопрос замены оксида цинка из-за накопления отходов резиновых изделий и проникновения цинковых соединений в окружающую среду и, как возможное следствие, в организм человека. Это связано с тем, что в процессе производства, при использовании резиновых изделий и процессе их утилизации происходит накопление соединений цинка в окружающей среде. Однако пока не найдено способа полной замены оксила цинка при сохранении свойств соответствующих изделий. Основываясь на представлениях об адсорбционных и хемосорбционных свойствах оксида цинка, в работе был опробован шунгит [6]. При этом, качественно, было показано [7], что шунгит способен адсорбировать серу из толуольных ее растворов.

Объекты и методы исследования

В работе изучали влияние шунгита, как активатора процесса образования трехмерных сетчатых структур на свойства вулканизатов на основе бутадиен-нитрильных каучуков. В связи с этим было проведено сравнение свойств (вулканизационные, физико-механические и частотно-деформационные характеристики) эластомерных материалов содержащих оксид цинка (в качестве контрольного образца) с вулканизатами, в которых оксид цинка был заменен на 5, 10 и 15 мас.ч. шунгита. Испытания проводились как на модельных – ненаполненных вулканизатах, так и на наполненных техническим углеродом вулканизатах. Рецептуры резиновых смесей приведены в табл. 1.

тиолици 1.1 ецентуры резиновых емесси на бенове бутадиен нитрильного кау тука						
W urphannauth	Шифры резиновых смесей					
инпредиснты	1	2, 3, 4	5	6, 7, 8		
БНКС-33 АМН	100	100	100	100		
Шунгит	-	5, 10, 15	-	5, 10, 15		
Стеариновая кислота	1.5	1.5	1.5	1.5		
Оксид цинка	5	-	5	-		
Сульфенамид Т	1.5	1.5	1.5	1.5		
Меркаптобензотиазол	0.8	0.8	0.8	0.8		
Сера	1.5	1.5	1.5	1.5		
Технический углерод N-220	-	-	50	50		

Таблица 1. Рецептуры резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильного каучука

В работе использовалась фракция шунгита с размером частиц 1-10 мкм (ТУ 2169-002-00204493-2008).

Резиновые смеси изготавливались в лабораторном резиносмесителе со свободным объемом 100 см³ по двухстадийному режиму смешения. Вулканизация резиновых смесей проводилась в прессе с электрическим индукционным обогревом при температуре 155°С. Исследование кинетики вулканизации резиновых смесей осуществляли путем интерпретации реометрических кривых, полученных на анализаторе технологического процесса RPA2000, также на этом приборе проводили испытания неразрушающего контроля свойств вулканизатов.

Физико-механические испытания вулканизатов на основе БНКС-33 АМН проводились на универсальной разрывной машине «Instron» при скорости деформирования 500 мм/мин. Были определены следующие характеристики резин: напряжение при заданном удлинении, условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, остаточное удлинение.

Адсорбцию изучали с использованием высоковакуумной адсорбционной установки с весами Мак-Бена [10]. Значения удельной поверхности, объема пор и характер распределения пор носителей и катализаторов определяли по изотермам адсорбции паров C_6H_6 , при начальных давлениях $10^{-5}-10^{-6}$ мм рт. ст. и температуре 25°С. Определяли максимальную адсорбционную емкость и площадь адсорбционной пленки пор сорбентов и катализаторов. Удельную поверхность рассчитывали по методу БЭТ (названного по инициалам авторов Брунауэр, Эммет и Теллер).

Также определяли содержание свободной и связанной серы, после адсорбции ее на шунгите и оксиде цинка, а также в вулканизатах резиновых смесей с шунгитом и оксидом цинка. Серу растворяли в толуоле и проводили адсорбцию в статических и динамических условия при комнатной температуре, и затем определяли количество свободной серы, оставшейся в растворе с помощью сульфитного метода [9].

Результаты и их обсуждение

При анализе кинетики вулканизации отмечено, что замена оксида цинка шунгитом при одинаковой дозировке, приводит к увеличению индукционного периода, оптимального времени вулканизации и к снижению скорости процесса. Но при этом величины максимального крутящего момента для обоих вулканизатов сопоставимы (рис. 1).



Рис. 1. Реометрические кривые вулканизации для вулканизатов с оксидом цинка (1) и шунгитом (2).

Данные, полученные на приборе «Instron» показали, что по основным физико-механическим свойствам вулканизаты с шунгитом сопоставимы с резинами соответствующих вулканизующих групп с оксидом цинка. На рис. 2 представлены деформационные характеристики исследованных вулканизатов.

В модельных, ненаполненных вулканизатах замена оксида цинка на шунгит приводит к увеличению прочности вулканизатов. Причем чем выше содержание шунгита, тем выше прочность вулканизатов. Замена оксида цинка на шунгит в наполненных вулканизатах приводит к увеличению относительного удлинения при разрыве при сопоставимой прочности вулканизатов.

Это подтверждается данными по неразрушающему контролю свойств вулканизатов на RPA (рис. 3, 4.).



Рис. 2. Деформационные характеристики вулканизатов на основе БНКС-33 (цифрами обозначены шифры резиновых смесей).



Рис. 3. Зависимость модуля накопления от деформации и температуры (частота 10 Гц). 1, 4 – резиновая смесь шифр №1; 2, 5 – резиновая смесь шифр №2; 3,5 – резиновая смесь шифр №2 + 5 м.ч. стеарата цинка.



Рис. 4. Зависимость модуля накопления от частоты и температуры (деформация 10%). 1, 4 – резиновая смесь шифр №1; 2, 5 – резиновая смесь шифр №2; 3, 5 – резиновая смесь шифр №2 + 5 м.ч. стеарата цинка.

Вестник МИТХТ, 2012, т. 7, № 4

Как видно из полученных данных частотнодеформационные свойства существенно различаются при замене оксида цинка на комбинацию стеарата цинка и шунгит. И полностью идентичны при полной замене оксида цинка на шунгит.

Активирующее действие шунгита при серной вулканизации каучуков связано с адсорбционной и хемосорбционной его активностью по отношению к сере и ее комплексам с ускорителями. В связи с этим был проведен сравнительный анализ адсорбционных характеристик оксида цинка и шунгита [5,8].

Полученные изотермы адсорбции паров бензола сорбентами (ZnO и шунгита) при начальном давлении P=10⁻⁵ мм рт. ст. и температуре T=25°C приведены на рис. 5.

Рис. 5. Изотермы адсорбции паров бензола шунгитом (1) и оксидом цинка (2).

Видно, что все изотермы адсорбции показывают явно выраженную петлю гистерезиса и включают в себя области: мономолекулярной, полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации.

На всех изотермах, наблюдали, что в области низких давлений до значения P/Ps=0.2. предшествующие и последующие за образованием мономолекулярного слоя, из-за менее активных участков на поверхности сорбентов, приблизительно однородны. Во второй области от значения $P/P_S=0.2$ до $P/P_S=0.45$, неоднородность поверхности, и начинается полимолекулярная адсорбция с образованием ступенчатых участков. Наконец после значения $P/P_S = 0.15$, все изотермы проявляют капиллярную конденсацию со ступенчатыми участками, т.е. процесс капиллярной конденсации нескольких слоев с различными размерами пор. По виду изотерм, полученных нами, очень трудно объяснить механизм процесса. Эта трудность заключается в том, что пористость сорбентов изменяется в широких пределах и можно получить результат лишь грубым приближением.

Все изотермы имеют разные участки (ступени) при различных значениях давления. Одни имеют в начале выпуклости в направлении к оси давления, затем, при более высоких давлениях становятся вогнутыми, и далее постепенно устанавливается равновесие адсорбции.

Они напоминают по характеру кривые для двумерных газов, находящихся несколько выше своей критической температуры и своего состояния, отвечающие стабильному и неустойчивому состоянию.

Исходя из формы кривых, полученных нами, следует ожидать, что при определенном дав-

лении наступит внезапный скачок в величине доли адсорбции(Θ). Практически, на всех кривых изотерм адсорбции при значении относительного давления P/P_S = 0.1-0.2, количество доли адсорбированных молекул (Θ =a_i/a_∞) скачкообразно изменяется от значения (Θ), равного примерно 0.05 до Θ =0.44. Этот наклонный скачок означает, что происходит конденсация, как это уже было показано в предыдущем случае, что при тех давлениях (P/P_S ≤ 0.20), которым соответствует скачок, существуют две поверхностные фазы:

1) двумерная газовая фаза,

2) двумерная конденсированная фаза.

Из серии полученных изотерм адсорбции для двух скачков:

1) Θ_1 в диапазоне 0.05-0.23,

2) Θ_2 в диапазоне 0.36-0.90.

На первом скачке при относительном давлении $P/P_s = 0.2$, все изотермы обладают более слабым адсорбционным взаимодействием. Причем эти кривые вначале выпуклы в направлении к оси ординат, т.е. вогнуты в направлении к оси давления. В интервале $P/P_S = 0.2-0.5$ все кривые становятся выпуклыми в направлении оси давления, а затем при более высоких давлениях (приближающихся к насыщению паров) опять становятся вогнутыми, и постепенно устанавливается равновесие адсорбции, т.к. они напоминают по характеру кривые для трехмерных газов. находящихся двух-, несколько выше своего критического состояния.

Также наблюдали, что все кривые имеют тенденцию к насыщению при относительном давлении $P/P_S \ge 0.60$. Это означает, что поверхность изученных сорбентов очень неоднородна, и что, следует процесс полимоле-

кулярной адсорбции и капиллярной конденсации на них не одним слоем. Еще важнее и интереснее то, что при малых $P/P_{S} = 0.09$, у всех изотерм адсорбции происходит резкий подъем кривых, соответствующий тенденции насыщенных паров, относящихся к сильно сжатому двухмерному газу, находящемуся при температуре выше критической. Из изотерм ясно видна непропорциональность между давлением, при котором происходит скачок, и величиной доли адсорбции Θ_i . На всех кривых видно, что скачок происходит тогда, когда поверхностная концентрация достигает значения, которому соответствует Ө=0.23. Это означает, что в этот момент начинается двумерная конденсация и давление медленно возрастает, но не адсорбируется столько бензола до значения Ө≥0.36 (значение второй точки перегиба). Затем при дальнейшем увеличении давления паров количество адсорбции снова возрастает и достигается насыщение адсорбируемого вещества при высоких значениях P/P_S ≥ 0.55.

Необходимо отметить, что при $\Theta_i \ge 0.90$, скачок наблюдается как раз в тот момент, когда трехмерное давление становится равным давлению насыщенного пара.

Вестник МИТХТ, 2012, т. 7, № 4

Если адсорбционное взаимодействие еще слабое (т.е. значение Θ_i практически постоянно, около значения 0.9), то скачок будет происходить при относительных давлениях превышающих единицу, а тогда, следовательно, не будет наблюдаться адсорбция при «обычных» условиях, т.к. в тех случаях имеет место сочетание меньшего адсорбционного взаимодействия с межмолекулярным взаимодействием.

Таким образом, полученные кривые, как сочетание сильного адсорбционного взаимодействия с умеренными или значительными силами межмолекулярного взаимодействия. Однако, к сожалению, мы не можем полностью объяснить, почему при очень низких давлениях обнаружилось различие в характере кривых (т.е. разные значения точек перегиба).

Выше высказанная гипотеза хорошо иллюстрирована изотермами адсорбции, рассчитанными по уравнению БЭТ, так как видно, что не все рассчитанные точки ложатся на одну прямую линию (рис. 6).

Полученные изотермы адсорбции паров бензола на изученных сорбентах приведены в координатах уравнения Дубинина-Радушкевича для определения структурных параметров пор, пористости и констант структуры пор (рис. 7-8).

Рис. 7. Изотерма адсорбции паров бензола шунгитом в координатах уравнения Дубинина-Радушкевича $\{lga \in [lg(P_s/P)]^2\}u\{lg\Delta a \in [lg(P_s/P)]^2\}.$

Рис. 8. Изотерма адсорбции паров бензола оксидом цинка в координатах уравнения Дубинина-Радушкевича $\{lga \in [lg(P_s/P)]^2\}$ и $\{lg\Delta a \in [lg(P_s/P)]^2\}$.

На основе данных адсорбции были построены кривые распределения объемов пор по их размерам (рис. 9) для оценки максимального значения размеров мезопор (при капиллярной конденсации). Из рисунка видно, что изученные сорбенты имеют мезопоры и супермезопоры с радиусами 10-50 нм. Емкость мезопор равна 0.108 см³· Γ^{-1} для оксида цинка и 0.107 см³· Γ^{-1} для шунгита.

Рис. 9. Дифференциальная кривая распределения объема пор по радиусам для шунгита (1) и оксида цинка (2).

Таблица 2. Адсорбционные характеристики шунгита и оксида цинка

Компо-	Показатели					
ненты	$B_{02} \cdot 10^6 B_{02} \cdot 10 W_{01} W_{02} S$					
	\mathbf{D}_{01} .10	6	$(cM^{3} \cdot \Gamma^{-1})$	$(cM^{3} \cdot \Gamma^{-1})$	$(M^2 \cdot \Gamma^{-1})$	
Шунгит	1.75	1.4	0.107	0.170	49	
Оксид	2.2	14	0 108	0 1 1 4	47	
цинка	4.4	1.7	0.100	0.114	۲ /	

Необходимо отметить, что, по форме петли гистерезиса можно сказать, что эти сорбенты имеют бутылочного вида поры, которые сильно тормозят десорбцию адсорбированных паров бензола. Судя по значению удельной поверхности: S_{уд.}=49 м²·г⁻¹ для шунгита и 47 м²·г⁻¹ – для оксида цинка, эти сорбенты содержат только мезопоры и супермезопоры с неоднородными адсорбционными центрами.

В связи с полученными характеристиками адсорбционных свойств оксида цинка и шунгита

исследована адсорбция серы из толуольных растворов в динамических и статических условиях. В табл. 3-4 приведены результаты испытаний.

Таблица 3. Адсорб	ция серы
в динамических	условиях

Объем	Количество свободной серы,				
раствора	после адо	после адсорбции, мг			
серы, мл	Шунгит Оксид цинка				
50	11.0	8.2			
100	10.6	7.7			
150	6.3	7.3			
200	5.9	6.9			
250	5.8	6.8			

Как видно из табл. З при одинаковом времени истечения раствора серы адсорбция серы протекает быстрее на оксиде цинка в динамических условиях. Адсорбция серы на шунгите протекает медленней, но в результате

Таблица 4. Адсорбция серы

6.7

6.5

6.5

на нем адсорбируется большее количество серы, чем на оксиде цинка.

Результаты, представленные в табл. 4, также указывают на то, что адсорбция серы быстрее протекает на оксиде цинка, но равновесное количество свободной серы в растворе достигается за одно время на обоих адсорбентах.

В связи с полученными данными было решено провести исследование динамики изменения количества свободной и связанной серы в модельных, ненаполненных системах на основе БНКС-33 с течением процесса вулканизации.

Полученные результаты приведены в табл. 5.

в статических условиях Количество свободной серы, Время адсорбции, после адсорбции, мг мин Шунгит Оксид цинка 30 11.0 7.5 7.9 60 10.0 90 9.3 7.0 120 6.7 6.9 150 6.5 6.7

6.3

6.2

6.2

т <i>с</i> с	<u>^</u>	~			
	Определение	свородной и	связанной сер	ы в исспелуемых	вупканизатах
тиолици э.	определение	CD000Q11011 1	ebasumon cep	ы в песледуствих	Dysinainijaian

180

210

240

Оксид цинка (5 мас. ч.)			Шунгит (5 мас.ч.)			
Время вулканизации,	Содержание свободной серы,	Содержание связанной серы,	Время вулканизации,	Содержание свободной серы,	Содержание связанной серы,	
МИН	%	%	МИН	%	%	
сырая смесь	1.80	-	сырая смесь	2.13	-	
1.5	0.80	1	2	1.63	0.5	
2.5	0.77	1.03	4	1.06	1.07	
7.5	0.54	1.26	10	0.35	1.78	
30	0.25	1.55	90	0.27	1.86	

Как видно из таблицы, получены сопоставимые результаты для образцов, содержащих оксид цинка и шунгит в качестве активаторов процесса вулканизации. Содержание связанной серы в смесях с шунгитом растет медленнее, чем в смесях с оксидом цинка. Но в оптимуме вулканизации вулканизат с шунгитом содержит большее количество связанной серы. Эти данные соотносятся с приведенными нами ранее кинетическими характеристиками вулканизации исследованных смесей и в присутствии шунгита время вулканизации смесей несколько увеличивается.

Выводы

1. Изучение кинетики вулканизации бутадиен-нитрильных каучуков серно-ускорительными системами показало, что новый природный материал шунгит, наряду с обычно применяемым оксидом цинка, выполняет функции активатора процесса вулканизации. 2. Исследование деформационных характеристик вулканизатов бутадиен-нитрильного каучука БНКС-33 показало, что при оптимуме вулканизации свойства резин, содержащих оксид цинка и с шунгит сопоставимы.

3. Сходные показатели модуля накопления вулканизатов наблюдаются при их частотнодеформационных зависимостях.

4. Исследование адсорбционных характеристик частиц оксида цинка и шунгита фракции до 10 мкм показало, что такие показатели как удельная поверхность, определенная по методу БЭТ, и емкость пор имеют близкие значения.

5. Измерение адсорбции молекулярной серы из толуольных растворов серы в динамических и статических условиях показало, что максимальное содержание связанной серы на поверхности частиц оксида цинка и шунгита практически одинаковое, однако скорость процесса адсорбции выше для оксида цинка.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Шершнев В.А. Развитие представлений о роли активаторов серной вулканизации углеводородных эластомеров. Часть 1 // Каучук и резина. 2012. № 1. С. 31–37.

2. Шершнев В.А. Развитие представлений о роли активаторов серной вулканизации углеводородных эластомеров. Часть 2 // Каучукирезина. 2012. № 2. С. 39–42.

3. Heideman G., Noordermeer J.W.M., Datta R.N., van Baarle B. Various ways to reduce zinc oxide lavels in S-SbR rubber compounds //Macromol.Symp. 2006. P. 657–667.

4. Shaji P.T., Mathew E.J., Marykutty C.V. Synthesis and effect of surface modified nanoZnO in natural rubber vulcanization // J. of applied polymer science. 2011. V. 124. P. 3099–3107.

Вестник МИТХТ, 2012, т. 7, № 4

5. Хоанг Ким Бонг Preparation, Characterization and Catalytic Activity of Zinc Acetate Catalysts on Modified Carbon // Topics in Catalysis. 2011. V. 5. № 5. Р. 473–481.

6. Шершнев В.А., Живина Е.А., Морозов Ю.Л, Резниченко С.В. Активирующее действие шунгита в процессе вулканизации бутадиен-нитрильных эластомеров // Каучук и резина. 2008. № 2. С. 12–14.

7. Шершнев В.А., Живина Е.А., Морозов Ю.Л., Резниченко С.В. О возможности вулканизации бутадиен-нитрильных каучуков без применения оксида цинка или уменьшения его количества в качестве активатора серных систем // Сб. тезисов докладов II Всероссийск. научно-технич. конф. «Каучук и резина -2010». – М., 2010. С. 29–30.

8. Астахова Е.А., Хоанг Ким Бонг, Шершнев В.А., Резниченко С.В. Сравнительная характеристика адсорбционной активности оксида цинка и шунгита в связи с действием в качестве активаторов серной вулканизации эластомеров // Сб. тезисов докладов XIV Междунар. научнотехнич. конф. «Наукоемкие химические технологии - 2012», 21-25 мая 2012, г. Тула. – М.: Издательство МИТХТ, 2012. С. 125.

9. Юловская В.Д., Шершнев В.А., Сетчатые эластомеры. – М.: ИПЦ МИТХТ, 1998. С. 19-20.

10. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. С. 367–377.

УДК 678.067.5

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЛОРСОДЕРЖАЩЕГО ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА

А.Ю. Зарубина, аспирант, К.С. Пахомов, аспирант, *Ю.В. Антипов, главный химик, И.Д. Симонов-Емельянов, заведующий кафедрой

кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов *Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения (ЦНИИСМ), Хотьково, Московская область

e-mail: zaroubina@yandex.ru

И сследовано влияние низковязкого эпоксидного олигомера DER-330, активного разбавителя ДЭГ-1, жидкого отвердителя изо-МТГФА и температуры на реологические свойства хлорсодержащего эпоксидного олигомера марки ЭХД. Установлено, что, вводя модификаторы и изменяя температуру от 40 до 60°С, вязкость хлорсодержащего эпоксидного олигомера можно варьировать в широких пределах от 0.1 до 60 Па·с.

The influence of the low-viscosity epoxy resin DER-330, the reactive solvent DEG-1, the liquid hardener iso-MTHPA, and temperature on the rheological properties of a chlorine-containing epoxy resin of ECD brand was studied. It was established that introducing modifiers and varying temperature from 40 to 60 °C enables varying the viscosity of the chlorine-containing epoxy oligomer in a wide range: from 0.1 to 60 Pa·c.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, активный разбавитель, модификаторы, отвердитель, вязкость.

Key words: epoxy resin, reactive solvent, modifiers, hardener, viscosity.

Уникальные технологические и эксплуатационные свойства эпоксидных олигомеров (ЭО) предопределили их использование в качестве связующих и матриц для полимерных композиционных материалов (ПКМ) различного назначения: армированные конструкционные пластики, клеи, замазки, покрытия и др.

Из проблемных задач следует выделить повышение температуры стеклования и соответственно теплостойкости и температуры эксплуатации ПКМ, которая достигается путем использования ЭО с жесткой молекулярной структурой, однако при этом существенно повышается вязкость (η), ухудшается смачивание, пропитка и технология переработки [1–4].

Для регулирования комплекса эксплуатационных характеристик высоковязких ЭО применяют жидкие низковязкие олигомеры, отвердители и различные модификаторы [4–9]. К сожалению, в этих работах мало внимания уделяется изучению реологических свойств эпоксидных олигомеров при их модификации низковязкими олигомерами и активными разбавителями, хотя их изучение представляет актуальную задачу при организации и выборе технологических параметров процесса пропитки волокнистых наполнителей.

В данной работе исследовали реологические свойства высоковязкого хлор-содержащего ЭО (ТУ 2225-607-11131395-2003), марки ЭХД обеспечивающего пониженную горючесть, высокую влаго- и теплостойкость полимерной матрицы, который модифицировали низковязким олигомером – диановый ЭО марки DER-330 (Dow Chemical) с молекулярной массой 364 и содержанием низкомолекулярной фракции 91 масс. %. В качестве компонетов полимерной композиции применяли модификатор – активный разбавитель – алифатический ЭО марки ДЭГ-1 (ТУ 2225-027-00203306-97) и жидкий отвердитель – изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид (изо-МТГФА) с вязкостью 0.03-0.1 Па с при 25°C.

Химические формулы исходных компонентов приведены ниже:

Активный разбавитель алифатический ЭО марки ДЭГ-1 (диэтиленгликоль)

$$H_2C$$
 CH-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH-CH₂-O-CH₂

Отвердитель ангидридного типа – изо-МТГФА

С целью снижения вязкости связующего на основе хлорсодержащего ЭО вводили низковязкий ЭО марки DER-330 и активный разбавитель ДЭГ-1 в количестве 10, 20, 30 мас. %, жидкий отвердитель изо-МТГФА из расчета 0.85 моль на эпоксидный эквивалент. При увеличении содержания DER-330 и ДЭГ-1, как правило, снижается температура стеклования и теплостойкость, прочность и модуль упругости и другие свойства ПКМ, что требует оптимизации состава полимерного связующего [1–4].

Основные характеристики исходных компонентов олигомерного связующего приведены в табл. 1.

аолица 1.	Основные ха	рактеристики	исходных	компонентов

		Содержание, масс. %					
Компонент	$\mathrm{MM}_{\mathrm{cp}}$	эпоксидных групп	гидроксильных групп	летучих веществ, не более	иона хлора, не более	омыляемого хлора, не более	
ЭХД	610-650	26.2 - 30.0	0.8-1.2	1.0	0.035	1.7	
DER-330	352-370	23.2-24.4	0.1-0.2	-	-	-	
ДЭГ-1	240-260	25-26	4.5-5	1.5	0.04	1.4	

Для изучения влияния низковязкого ЭО, жидкого активного разбавителя и отвердителя, а также температуры на реологические свойства высоковязкого хлорсодержащего ЭО был выбран метод вискозиметрии. Исследования проводили на вискозиметре Brookfield DV-II+PRO [10, 11] при постоянных скоростях сдвига в температурном интервале 40-70°С. Выбор температуры обусловлен тем, что при 40°С эпоксидный олигомер ЭХД приобретает способность к течению, а технологический процесс пропитки волокнистого наполнителя связующим на основе ЭХД в промышленности ведут при температурах не более 70° С.

На рис. 1 приведены зависимости вязкости ЭХД, DER-330 [12] и их смесей от температуры. Видно, что значения вязкости эпоксидных олигомеров при 40°С различаются до 60 раз, и с повышением температуры до 70°С это различие становится значительно меньшим. Наибольшее снижение вязкости ЭХД и ее смесей с DER-330 достигается при повышении температуры на 10-20°С – в 4-10 раз от начального значения вязкости ЭХД (рис. 1).

Реологические зависимости для композиций ЭХД+ДЭГ-1 от температуры имеют аналогичную форму кривых, и вязкость меняется в 7.5-11 раз от начального значения (табл. 2). Необходимо отметить, что при температурах более 60°С вязкость для ЭХД+DER-330 изменяется в очень узком интервале (от 1.6 до 4.2 Па·с, а для ЭХД+ДЭГ-1 – от 0.35 до 1.8 Па·с) и мало зависит от состава композиций. При введении низковязкого ЭО марки DER-330 (до 30 масс. %) вязкость уменьшается в 1.8-2.5 раза, а минимальное значение вязкости для смеси ЭХД+DER-330 составляет 1.6 Па·с (при 30 масс. % и T=70°C).

На рис. 2 приведены зависимости вязкости ЭХД от содержания активного разбавителя марки ДЭГ-1 при разных температурах.