

**И.А. Латышевич, Е.И. Гапанькова, Н.Г. Козлов, А.В. Бильдюкевич,
К.В. Николаева, С.М. Данилова-Третьяк**

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО СОДЕРЖАНИЯ УСКОРИТЕЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Введение. Наличие в эпоксидных смолах реакционноспособных функциональных групп дает возможность применять в качестве катализаторов их полимеризации (отверждения) ангидриды, органические моно- и дикарбоновые кислоты, спирты, амины, изоцианаты, конденсационные смолы, т. е. ди- или полифункциональные соединения, способные вступать в реакцию миграционной сополимеризации или полиприсоединения. При этом образуются нерастворимые соединения, имеющие жесткую трехмерную матрицу. Тип катализатора полимеризации обуславливает выбор условий отверждения (температура, продолжительность, давление и др.). Полимеризация эпоксидных смол ангидридами идет при высоких температурах (100–300 °С), для снижения которых используют ускорители. К ним относятся соединения, приводящие к наиболее быстрому взаимодействию в системах эпоксид-эпоксид или эпоксид-гидроксид и не образующие поперечных связей (третичные амины, соли аминов, бортрифторидные комплексы, а также амид бораты).

Вторичные терпеноидные продукты являются перспективными катализаторами полимеризации эпоксидных смол ангидридного типа. При этом доступность исходного терпентина, отсутствие сложных операций в процессе получения, высокие реакционные свойства делают их ценным химическим сырьем [Латышевич, 2017]. Для них характерна температура полимеризации 180–200 °С. С целью ее снижения до 120±5 °С был использован ускоритель полимеризации (третичный амин).

Цель данного исследования – определить оптимальное содержание ускорителя полимеризации с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии для получения конечного продукта (пластиковые спортивно-беговые лыжи) с необходимыми физико-механическими свойствами.

Методики исследования. Исследование теплового поведения материалов проводилось на приборе синхронного термического анализа STA 449

F3 *Jupiter*® (фирма NETZSCH, Германия). Прибор синхронного термического анализа STA 449 F3 включает термогравиметрию и дифференциальный термический анализ, дифференциальную сканирующую калориметрию, сочетает новую систему высокотехнологичных термовесов с разрешением -1 мкг и точностью измерения массы $\pm 0,03$ мг. Измерения проводились в два этапа: нагрев в атмосфере воздуха в температурном диапазоне $20-160$ °С, скорость непрерывного нагрева 6 К/мин; нагрев в атмосфере воздуха в температурном диапазоне $20-130$ °С, скорость непрерывного нагрева 6 К/мин, выдержка при температуре 130 °С в течение 20 мин [Кардашов и др., 1983].

Конечным продуктом для данного эксперимента являлись пластиковые спортивно-беговые лыжи, при изготовлении которых использовали препрег (полуфабрикат полимерного композиционного материала, полученный путем пропитки армирующей волокнистой основы полимерным связующим). Основные показатели качества препрега определяли согласно ГОСТу и разработанным методикам.

Массу препрега на единицу площади определяют согласно ГОСТ 32649 «Композиты полимерные. Определение массы на единицу площади препрегов». Сущность метода заключается в определении массы образца для испытаний известной площади. Результат выражается в виде массы на единицу площади.

Содержание связующего в препреге определяют согласно ГОСТ Р 56796 «Композиты полимерные. Препреги. Метод определения содержания исходных компонентов в препреге». Сущность метода заключается в определении изменения массы препрега после растворения связующего в органических растворителях.

Содержание летучих веществ в препреге определяют согласно ГОСТ Р 56789 «Композиты полимерные. Препреги. Метод определения содержания летучих веществ в препреге». Сущность заключается в установлении изменения массы образца для испытаний при его нагревании в сушильном шкафу при заданной температуре в течение заданного времени.

Время гелеобразования определяют согласно ГОСТ Р 56659 «Композиты полимерные. Препреги. Метод определения времени гелеобразования препрега из эпоксидной смолы и углеродного волокна». Временем гелеобразования считают время с момента начала нагрева образца до момента, когда перестают образовываться нити смолы. Сущность метода заключается в том, что к образцу, помещенному между предметными стеклами и установленному на нагретую пластину, прикладывают нагрузку и при по-

мощи деревянного стилуса подносимого заостренным концом к каплям смолы, выделившимся при воздействии нагрузки на образец, пробуют вытянуть из них нити.

Текучесть связующего определяют согласно ГОСТ Р 56658 «Композицы полимерные. Препреги. Метод определения текучесть смолы препрега из эпоксидной смолы и углеродного волокна». Сущность метода заключается в том, что предварительно взвешенный образец подвергают прессованию при определенной температуре и давлении. После удаления вытекшей под их действием смолы образец повторно взвешивают и определяют текучесть смолы как разницу, выраженную в процентах, между массой образца до испытания и массой образца после испытания.

Расширенные испытания экспериментальных пластиковых спортивно-беговых лыж осуществляли в соответствии с ГОСТом и разработанной на его основе методике [Латышевич и др., 2020].

Результаты исследования. В ходе проведенного исследования впервые нами была использована дифференциальная сканирующая калориметрия для определения оптимального количества ускорителя полимеризации для эпоксидных композиций, полученных с использованием вторичных терпеноидных соединений.

Особенностью процессов отверждения термореактивных полимерных связующих является последовательный переход из одного агрегатного состояния в другое, т. е. из жидкого в гелеобразное и твердое, и каждая смена агрегатного состояния характеризуется своим фазовым переходом. Знание температур фазовых переходов позволяет разработать оптимальные режимы отверждения.

Дифференциальная сканирующая калориметрия – современный метод исследования, позволяющий фиксировать тепловой поток, который характеризует происходящие в веществе изменения в результате нагрева. Это дает возможность определить оптимальные условия полимеризации, изменяя содержание наполнителей в эпоксидном связующем композиционного материала. Дифференциальная сканирующая калориметрия – универсальный, надежный и удобный метод термического анализа, позволяющий измерять характеристические температуры и выделяемое или поглощаемое тепло физических процессов либо химических реакций.

Образец (эпоксидные связующие) и эталон нагревали с одинаковой скоростью, причем их температуры поддерживались одинаковыми. Результаты таких исследований представлены в виде кривых ДСК, отобра-

жающих все тепловые эффекты, проявляющиеся в материале в изучаемом диапазоне температур. Экспериментальные кривые представляют собой зависимость теплового потока от температуры.

Основными показателями реакционной способности препрега или связующего, определяемыми методом дифференциальной сканирующей калориметрии, являются:

- температура начала активной реакции отверждения T_0 (°C), которая определяется как значение температуры в точке пересечения касательной, проведенной к левой восходящей стороне экзотермического пика с продолжением линейного участка базовой линии, предшествующей началу пика;
- температура пика дифференциальной сканирующей калориметрии T_m (°C), соответствующая максимальному значению скорости теплового потока, а значит и скорости реакции отверждения в заданных условиях нагрева.

Образцы эпоксидных связующих для композиционного материала были получены на основе эпоксидной смолы (ММ = 390–430), терпеноидного отвердителя ангидридного типа, органических растворителей (простейшие насыщенные кетоны и сложные эфиры) и модифицирующих добавок (пластифицирующие добавки, ускоритель полимеризации, смачиватели и т. д.).

В ходе исследования было определено оптимальное содержание ускорителя полимеризации с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии для получения конечного продукта с необходимыми физико-механическими свойствами. Конечным продуктом являлись пластиковые спортивно-беговые лыжи, изготовленные на производственных площадях филиала «Телеханы» Государственного предприятия «Беларусьторг» с использованием прессового оборудования.

Технологические параметры склеивания лыж:

- цикл склеивания – 30 мин;
- давление подачи воды в систему – 4,0 атм;
- температура воды в котле (на подаче) – 127 °C;
- температура воды в котле (на обратке) – 122 °C;
- температура плит пресса – 120 ± 2 °C;
- давление при склеивании – 1 МПа.

Для полученных образцов с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии были определены температуры начала активной реакции отверждения T_0 (°C) и пика дифференциальной сканирующей калориметрии T_m (°C) (табл. 1, рис. 1 и 2).

Таблица 1

**Температуры начала активной реакции отверждения T_0
и пика дифференциальной сканирующей калориметрии T_m**

**Temperatures of the beginning of the active curing reaction T_0 and the peak
of differential scanning calorimetry T_m**

Номер образца	Содержание ускорителя полимеризации, мас. %	Температура начала активной реакции отверждения T_0 , °С	Температура пика дифференциальной сканирующей калориметрии T_m , °С
1	0,0	80,6	173,9
2	1,7	77,9	152,1
3	1,8	77,3	148,6
4	2,0	77,0	142,8
5	3,0	76,1	138,9
6	4,0	73,1	134,4
7	4,5	72,6	122,1
8	5,0	72,8	121,2
9	6,0	72,6	120,9
10	7,0	71,8	120,5
11	8,0	70,1	119,6

Рост содержания ускорителя полимеризации в эпоксидных связующих для препрега (от 0 до 8 мас. %) привел к снижению температур начала активной реакции отверждения T_0 (с 80,6 до 70,1 °С) и пика дифференциальной сканирующей калориметрии T_m (с 173,9 до 119,6 °С). При этом введение ускорителя полимеризации свыше 4,5 мас. % является неэффективным: ухудшаются физико-химические свойства препрега, уменьшается срок его хранения, снижаются эксплуатационные свойства и повышается себестоимость конечного продукта (пластиковых спортивно-беговых лыж).

Таким образом, оптимальным содержанием ускорителя полимеризации в эпоксидном связующем является 4,5 мас. %.

Опираясь на полученные результаты, скорректирована рецептура эпоксидного связующего и в лабораторных условиях получен экспериментальный препрег для изготовления пластиковых спортивно-беговых лыж типоразмера 1800 мм на производственных площадях филиала «Телеханы» Государственного предприятия «Беларусьторг» с показателями качества,

описанными в табл. 2. Лыжи прошли расширенные испытания в соответствии с ГОСТом и разработанной на его основе методики [Латышевич и др., 2020]. Результаты испытаний представлены в табл. 3.

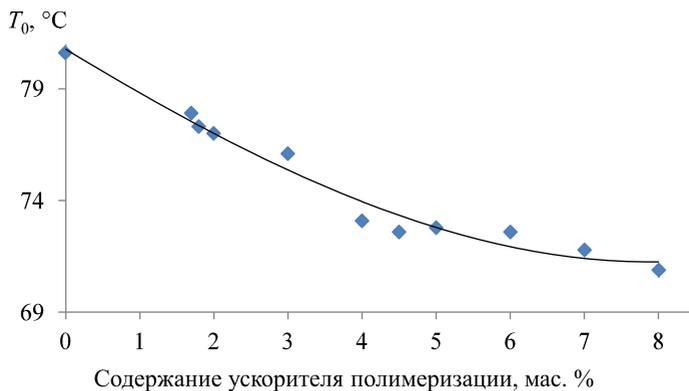


Рис. 1. Зависимость изменения температуры начала активной реакции отверждения T_0 от содержания ускорителя полимеризации

Fig. 1. Dependence of the change in the temperature of the beginning of the active curing reaction T_0 on the content of the polymerization accelerator

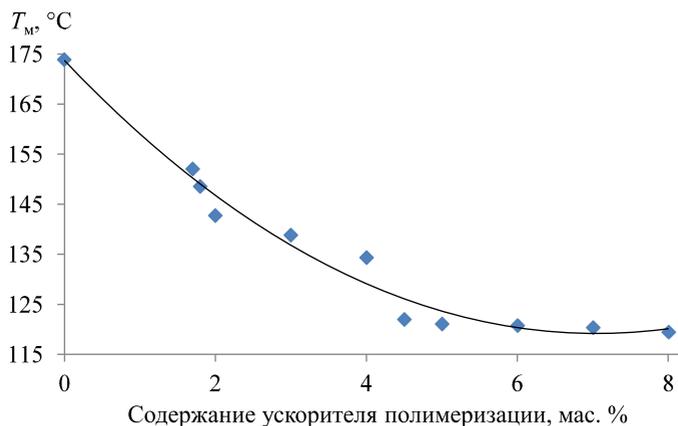


Рис. 2. Зависимость изменения температуры пика дифференциальной сканирующей калориметрии T_m от содержания ускорителя полимеризации

Fig. 2. Dependence of the change in the temperature of the peak of differential scanning calorimetry T_m on the content of the polymerization accelerator

Таблица 2

Показатели качества препрега**Quality indicators of the prepreg**

Показатель	Значение показателя
1. Внешний вид	Полотно из однонаправленных ровингов стеклянных, пропитанное специальным связующим. Цвет – темно-желтый.
2. Масса на единицу площади, г/м ²	856
3. Содержание связующего, %	41,5
4. Содержание летучих веществ при $T = (120 \pm 2) ^\circ\text{C}$, %	4,8
5. Время гелеобразования при $T = (120 \pm 2) ^\circ\text{C}$, мин	6,5
6. Текучесть связующего при $T = (120 \pm 2) ^\circ\text{C}$, %	15,2

Таблица 3

Физико-механические свойства лыж**Physico-mechanical properties of skis**

Образец	Стрела прогиба, мм	Жесткость средней части, Н/мм	Индекс жесткости FA (индекс Фишера), Н	Прочность средней части, Н	Жесткость носочной части лыжи, Н/мм	Жесткость пяточной части лыжи, Н/мм
Экспериментальные лыжи	27	165	505	2683	2,42	2,31
Лыжи на импортном сырье	29	134	295	2480	1,89	2,41
Норма	Не более 30	–	Не менее 50	Не менее 2060	1,33–2,0	1,66–2,66

Жесткость носка у экспериментальных лыж завышена, по сравнению с нормативами, но опыт эксплуатации лыж спортсменами говорит о том, что носок должен быть жестче, чем тот, который прописан в стандарте.

Полученные результаты позволили сделать вывод, что пластиковые спортивно-беговые лыжи, изготовленные на основе разработанного нами препрега, по свойствам не уступают, а по таким показателям, как жест-

кость средней части, индекс жесткости и прочность средней части, превосходят на 18,7, 41,6 и 7,6 % соответственно образцы, полученные на основе импортного препрега.

Выводы. Таким образом, метод дифференциальной сканирующей калориметрии позволил определить оптимальное содержание ускорителя полимеризации (4,5 мас. %) в эпоксидном связующем, используемом для изготовления препрега. На его основе был получен конечный продукт (пластиковые спортивно-беговые лыжи) с физико-механическими свойствами (стрела прогиба 27 мм, жесткость средней части 165 Н/мм, индекс жесткости FA (индекс Фишера) 505 Н, прочность средней части 2680 Н, жесткость носочной части лыжи 2,42 Н/мм, жесткость пяточной части лыжи 2,31 Н/мм), соответствующими нормативным требованиям.

Библиографический список

Кардашов Д.А., Петрова А.П. Полимерные клеи. Создание и применение. М., 1983. 256 с.

Латышевич И. А., Ключев А.Ю., Козлов Н.Г., Прокопчук Н.Р., Огородникова М.М. Получение, исследование состава и применение терпеноидномалеиновых аддуктов // *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии.* 2017. Вып. 221. С. 294–308.

Латышевич И.А., Гапанькова Е.И., Полховский А.В., Бильдюкевич А.В., Шетько С.В., Прохорчик С.А., Ключев А.Ю., Козлов Н.Г. Полимерный композиционный материал на основе терпеноидного сырья для производства пластиковых лыж // *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии.* 2020. Вып. 233. С. 208–220.

References

Kardashov D.A., Petrova A.P. Polimernyye klei. Sozdaniye i primeneniye [Polymer adhesives. Creation and application]. M., 1983. 256 p. (In Russ.)

Latyshevich I.A., Klyuev A.Yu., Kozlov N.G., Prokopchuk N.R., Ogorodnikova M.M. Polucheniye, issledovaniye sostava i primeneniye terpenoidnomaleinovykh adduktov [Preparation, study of the composition and use of terpenoid maleic adducts]. *Izvestia Sankt-Peterburgskoy Lesotehnicheskoy Akademii*, 2017, iss. 221, pp. 294–308. (In Russ.)

Latyshevich I.A., Hapankova A.I., Polkhovsky A.V., Bilydukevich A.V., Shetko S.V., Prokhorchik S.A., Klyuev A.Yu., Kozlov N.G. Polimernyy kompozitsionnyy material na osnove terpenoidnogo syr'ya dlya proizvodstva plastikovykh lyzh [Polymer composite material based on terpenoid raw materials for the production of plastic skis]. *Izvestia Sankt-Peterburgskoy Lesotehnicheskoy Akademii*, 2020, iss. 233, pp. 208–220. (In Russ.)

Материал поступил в редакцию 08.09.2022

Латышевич И.А., Гапанькова Е.И., Козлов Н.Г., Бильдюкевич А.В., Николаева К.В., Данилова-Третьяк С.М. Определение оптимального содержания ускорителя полимеризации в эпоксидных связующих для полимерных композиционных материалов // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2022. Вып. 240. С. 211–222. DOI: 10.21266/2079-4304.2022.240.211-222

Влияние наполнителей на параметры полимеризации эпоксидных композиций, полученных с использованием вторичных терпеноидных соединений в качестве отвердителями ангидридного типа, ранее не было изучено. Особенностью процессов отверждения термореактивных полимерных связующих является последовательный переход из одного агрегатного состояния в другое, т. е. из жидкого в гелеобразное и твердое, и каждая смена агрегатного состояния характеризуется своим фазовым переходом. Знание температур фазовых переходов позволяет разработать оптимальные режимы отверждения. Знание кинетики изменения температур фазовых переходов позволяет определить степень полимеризации связующего. Целью данного исследования было определить оптимальное содержание наполнителя (ускорителя полимеризации) с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии для получения конечного продукта (пластиковые спортивно-беговые лыжи) с необходимыми физико-механическими свойствами. Дифференциальная сканирующая калориметрия – современный метод исследования, позволяющий фиксировать тепловой поток, который характеризует происходящие в веществе изменения в результате нагрева. Это дает возможность определить оптимальные условия полимеризации, изменяя содержание наполнителей в эпоксидном связующем композиционного материала. Результаты исследований представляются в виде кривых ДСК, отображающих все тепловые эффекты, проявляющиеся в материале в изучаемом диапазоне температур. Образцы эпоксидных связующих для композиционного материала были получены на основе эпоксидной смолы (ММ = 390–430), терпеноидного отвердителя ангидридного типа, органических растворителей (простейшие насыщенные кетоны и сложные эфиры) и модифицирующих добавок (пластифицирующие добавки, ускоритель полимеризации, наполнители). Проведенное исследование позволило определить оптимальное содержание наполнителя (ускорителя полимеризации) (4,5 мас. %) с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии и получить конечный продукт (пластиковые спортивно-беговые лыжи) с необходимыми физико-механическими свойствами (стрела прогиба 27 мм, жесткость средней части 165 Н/мм, индекс жесткости FA (индекс Фишера) 505 Н, прочность средней части 2683 Н, жесткость носочной части лыжи 2,42 Н/мм, жесткость пяточной части лыжи 2,31 Н/мм).

Ключевые слова: дифференциальная сканирующая калориметрия, эпоксидное связующее, вторичные терпеноидные продукты, ускоритель полимеризации.

Latyshevich I.A., Hapankova A.I., Kozlov N.G., Bilyukevich A.V., Nikolaeva K.V., Danilova-Tretiak S.M. Determination of the optimal content of the polymerization accelerator in epoxy binders for polymer composite materials. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehniceskoy Akademii*, 2022, iss. 240, pp. 211–222 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2022.240.211-222

The influence of fillers on polymerization parameters of epoxy compositions produced with the use of secondary terpenoid compounds as anhydride type curing agents has not been studied before. The peculiarity of the curing process of thermosetting polymer binders is a sequential transition from one aggregate state to another, i.e. from liquid to gel-like and solid state, and each change of aggregate state is characterized by its phase transition. The knowledge of phase transition temperatures allows to develop optimal curing modes. The knowledge of the phase transition temperature kinetics makes it possible to determine the degree of the binder polymerization. The purpose of this study was to determine the optimal filler content (polymerization catalyst) using differential scanning calorimetry to obtain the final product (plastic sports and running skis) with the required physical and mechanical properties. The modern research method of differential scanning calorimetry allows to fix the heat flux, which characterizes the changes occurring in the substance as a result of heating. This makes it possible to determine the optimal polymerization conditions by changing the filler content in the epoxy binder of the composite material. The results of the research are presented in the form of DSC curves showing all thermal effects manifested in the material in the temperature range under study. The samples of epoxy binders for the composite material were obtained on the basis of epoxy resin (MM = 390–430), terpenoid anhydride hardener, organic solvents (simple saturated ketones and esters) and modifying additives (plasticizers, polymerization catalysts, fillers). Our research allowed to determine the optimal filler (polymerization catalyst) content (4,5 wt. %) using differential scanning calorimetry to obtain the final product (plastic wrestling skis) with the required physical and mechanical properties (deflection – 27 mm, rigidity of the ski's middle part – 165 N/mm, rigidity index FA (Fisher index) – 505 N, rigidity of the ski's middle part – 2683 N, rigidity of the ski's toe part – 2,42 N/mm, rigidity of the ski's heel part – 2,31 N/mm).

Key words: differential scanning calorimetry, epoxy binder, secondary terpenoid products, polymerization catalyst.

ЛАТЫШЕВИЧ Ирина Александровна – научный сотрудник лаборатории мембранных процессов. Государственное научное учреждение «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси».

220072, ул. Сурганова, д. 13, г. Минск, Республика Беларусь. E-mail: irinalatyshevitch@gmail.com

LATYSHEVICH Iryna A. – researcher of the Laboratory of Membrane Processes. State scientific institution «Institute of physical organic chemistry National academy of sciences of Belarus».

220072. Surganov str. 13. Minsk. Republic of Belarus.
E-mail: irinalatyshevitch@gmail.com

ГАПАНЬКОВА Елена Игоревна – младший научный сотрудник лаборатории мембранных процессов. Государственное научное учреждение «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси».

220072, ул. Сурганова, д. 13, г. Минск, Республика Беларусь. E-mail: elenagapankova@gmail.com.

НАРАНКОВА Alena I. – junior researcher of the Laboratory of Membrane Processes. State scientific institution «Institute of physical organic chemistry National academy of sciences of Belarus».

220072. Surganov str. 13. Minsk. Republic of Belarus.
E-mail: elenagapankova@gmail.com.

КОЗЛОВ Николай Гельевич – ведущий научный сотрудник лаборатории мембранных процессов. Государственное научное учреждение «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси», доктор химических наук.

220072, ул. Сурганова, д. 13, г. Минск, Республика Беларусь. E-mail: loc@ifoch.bas-net.by.

KOZLOV Nikolay G. – DSc (Chemistry), Leading Researcher of the Laboratory of Membrane Processes. Public scientific institution «Institute of physical organic chemistry National academy of sciences of Belarus».

220072. Surganov str. 13. Minsk. Republic of Belarus.
E-mail: loc@ifoch.bas-net.by.

БИЛЬДЮКЕВИЧ Александр Викторович – академик, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией мембранных процессов. Государственное научное учреждение «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси».

220072, ул. Сурганова, д. 13, г. Минск, Республика Беларусь. E-mail: uf@ifoch.bas-net.by.

VICH Alexander V. – academician, DSc (Chemistry), Leading Researcher, Head of a theme group of chemistry of nitrogen-containing organic substances. State scientific institution «Institute of Physical organic chemistry National academy of sciences».

220072. Surganov str. 13. Minsk. Republic of Belarus.
E-mail: uf@ifoch.bas-net.by.

НИКОЛАЕВА Кристина Викторовна – научный сотрудник лаборатории теплофизических измерений. Государственное научное учреждение «Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси».

20072, ул. П. Бровки 15, Республика Беларусь. E-mail: nikolajewa@hmti.ac.by.

NIKOLAEVA Kristina V. – researcher of the Laboratory of Thermophysical measurements. State Scientific Institution «A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National academy of sciences of Belarus».

220072. P. Brovki str. 15. Republic of Belarus. E-mail: nikolajewa@hmti.ac.by.

ДАНИЛОВА-ТРЕТЬЯК Светлана Михайловна – заместитель директора по научной работе, заведующий лаборатории теплофизических измерений. Государственное научное учреждение «Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси».

20072, ул. П. Бровки, д. 15, Республика Беларусь. E-mail: dts@hmti.ac.by.

DANILOVA-TRETIK Svetlana M – Deputy Director for Research, Head of the Laboratory of Thermophysical measurements. State Scientific Institution «A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National academy of sciences of Belarus».

220072. P. Brovki str. 15. Republic of Belarus. E-mail: dts@hmti.ac.by.