

**МОЛОКОВ М. В., НИЗИН Д. Р., СТАРЦЕВ О. В., НИЗИНА Т. А.  
РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ НИЗКОВЯЗКИХ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ\***

**Аннотация.** Приведены результаты экспериментальных исследований влияния активного разбавителя Этал-1 на реологические и упруго-прочностные показатели эпоксидных композиционных материалов. С помощью обратного крутильного маятника исследованы температурные зависимости динамического модуля сдвига, модуля потерь и тангенса угла механических потерь эпоксидных композитов. Установлено, что полученные из анализа температурных зависимостей динамического модуля сдвига и модуля потерь результаты показывают одинаковую характеристическую температуру  $\alpha$ -перехода, которую следует считать температурой стеклования полимерного композита.

**Ключевые слова:** полимерные композиты, эпоксидные связующие, активный разбавитель, динамический механический анализ, температура стеклования, динамический модуль сдвига, динамический модуль потерь, тангенс угла механических потерь.

**MOLOKOV M. V., NIZIN D. R., STARTSEV O. V., NIZINA T. A.  
EXPERIMENTAL STUDIES OF POLYMER COMPOSITES  
BASED ON LOW-VISCOSITY EPOXY BINDERS**

**Abstract.** The article present the results of experimental studies of the influence of active diluent Etal-1 on the rheological and elastic-strength properties of epoxy composites. By using the reverse torsion pendulum, the authors studied the temperature dependence of the dynamic shear modulus, loss modulus and mechanical loss tangent of epoxy composites. It was found that the results obtained from the analysis of the temperature dependence of the dynamic shear modulus and loss modulus results show the same characteristic temperature of  $\alpha$ -transition, which should be regarded as the glass transition temperature of polymer composite.

**Keywords:** polymeric composite, epoxy binder, reactive diluent, dynamic mechanical analysis, glass transition temperature, dynamic shear modulus, dynamic loss modulus, mechanical loss tangent.

В связи с постоянно усиливающимся негативным влиянием внешних агрессивных факторов, для защиты строительных изделий и конструкций на основе цементных вяжущих все чаще используются защитные полимерные пропитки и покрытия [1–5]. При разработке составов защитных покрытий особое внимание уделяют обеспечению высокой трещиностойкости и адгезионной прочности наносимых покрытий к бетонным основаниям.

Одним из основных показателей полимерных покрытий, оказывающих наибольшее влияние на величину адгезионной прочности, является вязкость состава, обеспечивающая максимально возможную глубину пропитки бетонного основания, зависящую также и от его поверхностной пористости. Повышение глубины проникновения полимерного композита вглубь бетонной подложки позволяет сформировать переходный слой между основанием и покрытием, приводя к образованию надежного адгезионного сцепления и, как следствие, повышению долговечности изделий и конструкций с полимерными покрытиями.

Известно, что для снижения вязкости полимерных композиций в их состав вводят растворители и разбавители, приводящие, как правило, к уменьшению не только вязкости связующих, но и упруго-прочностных характеристик композитов. В данной работе снижение вязкости полимерных композиций на основе широко используемой в строительстве эпоксидной смолы ЭД-20 достигалось путем введения в состав алифатического разбавителя Этал-1, представляющего собой современный аналог традиционных разбавителей ДЭГ-1 и ТЭГ-1, в количестве 5, 10, 15, 20, 25 и 50% от массы смоляной составляющей. В качестве отверждающей системы использовался отвердитель аминного типа Этал-45М. В сочетании со смолой ЭД-20 он обладает в 3 раза большей жизнеспособностью по сравнению с традиционным отвердителем полиэтиленполиамином (ПЭПА), что позволяет дополнительно снизить вязкость полимерного связующего при обеспечении достаточно высоких физико-механических характеристик готовых композитов.

Экспериментальные исследования упруго-прочностных характеристик проводились на образцах-восьмерках, изготовленных согласно ГОСТ 11262-80 (тип 2). Для каждого состава параллельно исследовалось не менее 6 образцов. В качестве исследуемых характеристик определялись: предел прочности, модуль упругости и относительное удлинение при растяжении. Реологические характеристики полимерного связующего определялись с помощью вискозиметра ВЗ-246 с диаметром отверстия 4 мм. По результатам проведенного исследования установлено существенное снижение реологических параметров при введении в состав полимерного связующего активного разбавителя Этал-1 и использовании отвердителя Этал-45М (рис. 1). В зависимости от содержания Этал-1 (5÷50% от массы смоляной составляющей) достигнуто снижение вязкости составов, соответственно, в 1,3÷7,8 раз. Кривая изменения вязкости эпоксидных композиций в зависимости от содержания активного разбавителя Этал-1 с высокой достоверностью ( $R^2 = 0.9914$ ) аппроксимируется экспоненциальной зависимостью  $\eta = 2879 \times e^{-0.04 \times V}$  (рис. 1).

Анализ кривых деформирования эпоксидных композитов при растяжении показал (рис. 2), что введение активного разбавителя приводит к снижению упруго-прочностных характеристик. Результаты исследования упруго-прочностных характеристик контрольных

состав, полученные согласно ГОСТ 11262-80 «Пластмассы. Испытания на растяжение» представлены в таблице 1. При содержании в составе композитов 50% Этал-1 наблюдается уменьшение предела прочности и модуля упругости при растяжении, соответственно, в 2,9 и 2,3 раза. Средние значения относительного удлинения исследуемых составов при максимальной нагрузке варьируются незначительно (от 7,4 до 9,2%), в то время как величина относительного удлинения при разрыве при 50%-ном содержании активного разбавителя повышается почти в 2 раза.

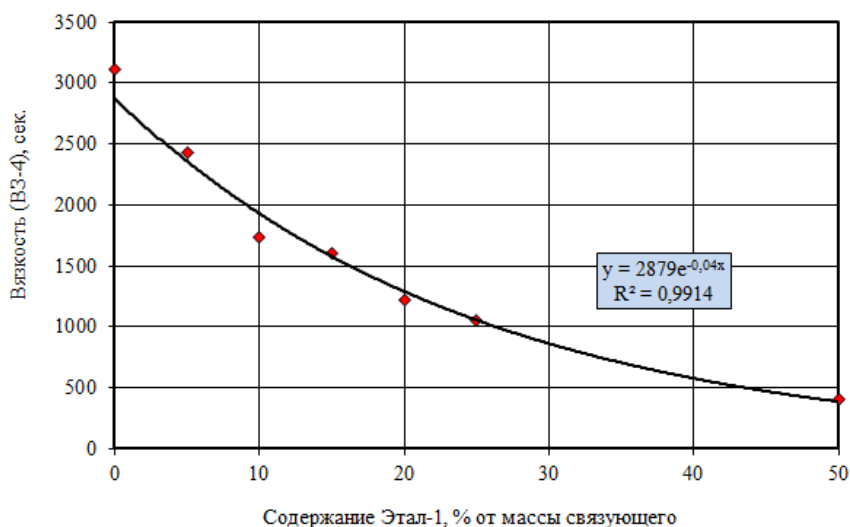


Рис. 1. Изменение реологических и прочностных характеристик эпоксидных композитов в зависимости от содержания активного разбавителя Этал-1.

Таблица 1

Результаты исследования свойств эпоксидных композитов в зависимости от содержания активного разбавителя Этал-1

Исследуемая характеристика	Содержание Этал-1, % от мас. связующего						
	0	5	10	15	20	25	50
Предел прочности при растяжении, МПа	$\frac{59,3}{1}$	$\frac{54,8}{1,08}$	$\frac{52,0}{1,12}$	$\frac{49,1}{1,21}$	$\frac{45,0}{1,32}$	$\frac{45,7}{1,30}$	$\frac{20,5}{2,90}$
Модуль упругости при растяжении, МПа	$\frac{636}{1}$	$\frac{594}{1,07}$	$\frac{569}{1,12}$	$\frac{558}{1,14}$	$\frac{211}{1,24}$	$\frac{519}{1,23}$	$\frac{280}{2,27}$
Относительное удлинение при максимальной нагрузке, %	8,6	8,8	9,0	8,4	7,4	8,9	9,2
Относительное удлинение при разрыве, %	8,6	8,8	9,5	8,2	7,5	9,6	16,3

\*в числителе приведены абсолютные значения, в знаменателе – величины относительного изменения исследуемых характеристик.

При деформации полимерных и полимерных композиционных материалов (ПКМ) часто рассматривается релаксационный процесс перехода связующего из стеклообразного в высокоэластическое состояние ( $\alpha$ -переход). Для исследования особенностей  $\alpha$ -перехода ПКМ используются физические термические методы, среди которых широкое распространение получили методы динамического механического анализа (ДМА) [6; 7]. С

помощью методов ДМА определяются компоненты комплексных модулей Юнга  $E^*$  или сдвига  $G^*$  при периодических (синусоидальных) изгибных или крутильных колебаниях стержней ПКМ на частотах от  $10^{-1}$  до  $10^3$  Гц [6–9].

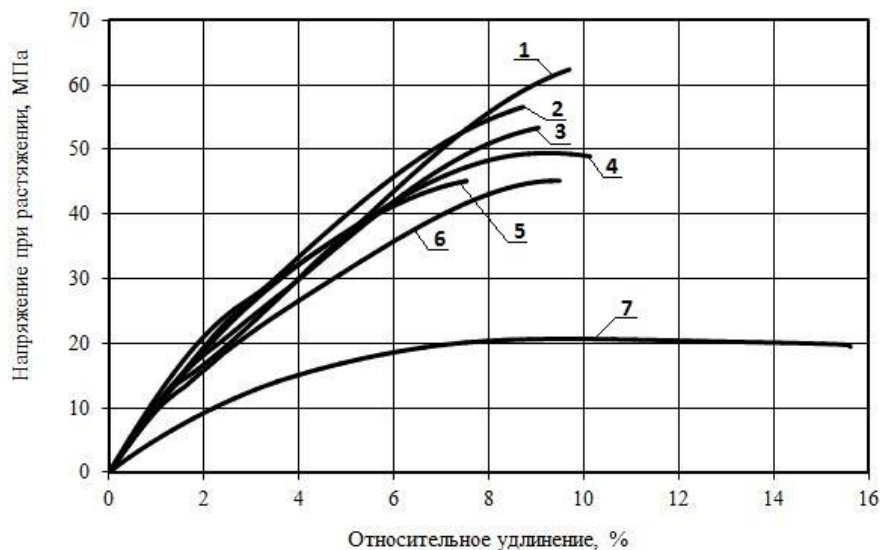


Рис. 2. Изменение кривых деформирования эпоксидных композитов при растяжении в зависимости от содержания активного разбавителя Этал-1: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20; 6 – 25; 7 – 50% от мас. связующего.

В идеально упругом материале величина напряжения пропорциональна деформации, и угол сдвига фазы между деформацией и напряжением  $\delta$  равен  $0^\circ$ . В идеально вязкой среде напряжение  $\sigma$  пропорционально скорости деформации и отстает по фазе от деформации на угол  $90^\circ$ . Реальные полимеры и ПКМ являются вязкоупругими системами. В них угол сдвига фазы между деформацией и напряжением  $\delta$  находится в диапазоне от  $0^\circ$  до  $90^\circ$ . Величина этого угла зависит от времени релаксации кинетических элементов полимерных молекул при периодических деформациях. Поэтому напряжение при периодических деформациях является суммой двух слагаемых

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta, \quad (1)$$

первое из которых имеет амплитуду  $\sigma_0 \cos \delta$  и совпадает по фазе с деформацией, а второе, с амплитудой  $\sigma_0 \sin \delta$ , отстает по фазе на угол  $90^\circ$ .

Соотношение (1) можно представить в виде

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t, \quad (2)$$

где

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta, E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta. \quad (3)$$

Величины  $E'$  и  $E''$  определяют комплексный динамический модуль Юнга  $E^*$  материала, который представляется в виде

$$E^* = E' + iE''. \quad (4)$$

Действительная часть  $E'$  комплексного модуля Юнга известна как динамический модуль Юнга [6] или «модуль накопления» [9], так как она соответствует изменению потенциальной энергии при периодических деформациях. Мнимую часть  $E''$  называют «модулем потерь» [6], поскольку она связана с энергией, переходящей в теплоту при колебаниях.

Аналогично (4) при крутильных колебаниях [6 – 8] определяется комплексный динамический модуль сдвига  $G^*$

$$G^* = G' + iG'' \quad (5)$$

как отношение максимальной амплитуды напряжения сдвига к максимальной амплитуде деформации сдвига. Составными частями комплексного модуля сдвига являются: динамический модуль сдвига  $G'$  – отношение максимальной амплитуды напряжения сдвига к максимальной амплитуде деформации сдвига для составляющей момента вращения, совпадающей по фазе с синусоидальной деформацией, и динамический модуль потерь  $G''$  – отношение максимальной амплитуды напряжения сдвига к максимальной амплитуде деформации сдвига для составляющей момента вращения с фазовым сдвигом  $90^\circ$  относительно синусоидальной деформации. Величины  $E'$  и  $G'$  характеризуют упругость материала при выбранной температуре и частоте воздействия, а величины  $E''$  и  $G''$  являются показателями его вязкости.

Из соотношений (3), (5) вычисляется тангенс угла механических потерь

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{E''}{E'} ; \operatorname{tg} \delta = \frac{G''}{G'} \quad (6)$$

как отношение модуля вязкости к модулю упругости при деформациях растяжения или сдвига.

Наряду с ДМА-анализаторами, в которых применена схема трехточечного изгиба [4 – 9], широко используются крутильные маятники, работающие в режиме свободно затухающих крутильных колебаний в области линейной вязкоупругости. Например, в работах [6–8] экспериментально измеряют температурные зависимости динамического модуля сдвига  $G'$ ,  $G''$  и тангенса угла механических потерь  $\operatorname{tg} \delta = G''/G'$ . Теория метода [6] дает для вычисления этих характеристик соотношения:

$$G' = F_g I (\omega_k^2 - \omega_0^2 - \alpha_k^2 + \alpha_0^2), \quad (7)$$

$$G'' = 2F_g I (\alpha_k \omega_k - \alpha_0 \omega_0), \quad (8)$$

где  $\omega_0$  и  $\alpha_0$  – круговая частота и коэффициент затухания колебательной системы крутильного маятника системы без образца,  $\omega_k$  и  $\alpha_k$  – аналогичные параметры для системы с закрепленным образцом,  $F_g$  – форм-фактор, зависящий от геометрических размеров и

формы образца, а  $I$  – момент инерции колебательной системы.

Для ДМА исследований использовался обратный крутильный маятник, с помощью которого были получены температурные зависимости  $G'$ ,  $G''$  и  $tg \delta$  для четырех составов (рис. 3а, 4): эпоксидных композитов с содержанием активного разбавителя Этал-1 в количестве 0, 10 и 25% от массы и состава на основе эпоксидной смолы Этал-247. Немодифицированный состав эпоксидного композита, обладающий высокими прочностными показателями и недопустимой для получения требуемой глубины пропитки бетонных оснований вязкостью, принят в данном исследовании за эталон в качестве критерия для оценки требуемого уровня упруго-прочностных характеристик. Состав на основе эпоксидного связующего Этал-247 был выбран по причине высоких реологических характеристик (вязкость по ВЗ-4 составляет всего 367 сек.). Результаты исследования свойств данного состава приведены таблице 2.

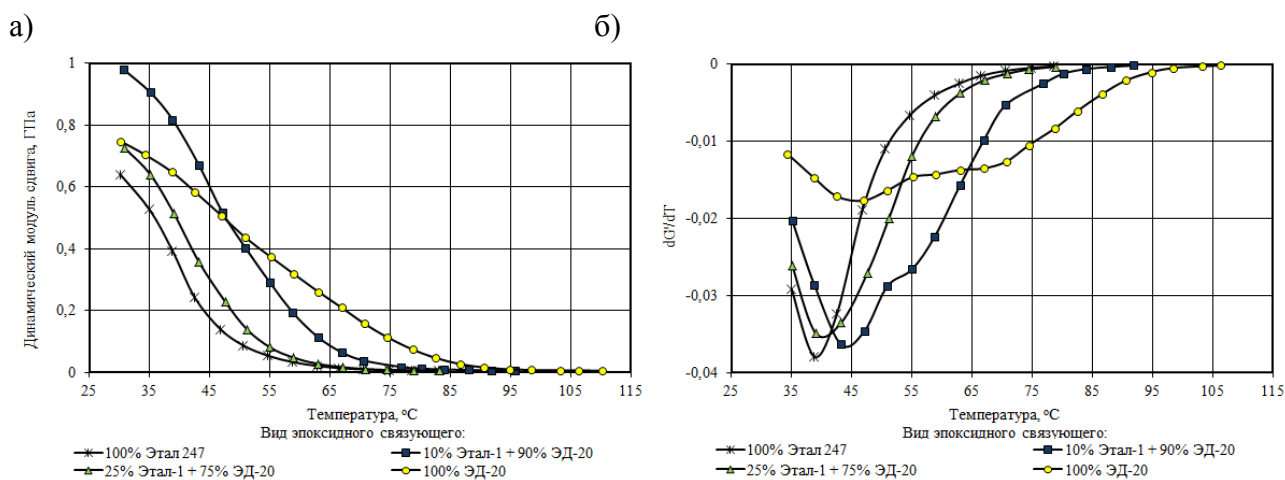


Рис. 3. Температурные зависимости динамического модуля сдвига (а) и его производной (б) составов эпоксидных композитов.

Таблица 2

Результаты исследования свойств эпоксидного композита на основе связующего Этал-247

Исследуемые характеристики			
Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, МПа	Относительное удлинение	
		при максимальной нагрузке	при разрыве, %
36,3	427	7,6	8,5

По результатам проведенных исследований установлено, что переход связующего из стеклообразного в высокоэластическое состояние ( $\alpha$ -переход) сопровождается отчетливо выраженной областью уменьшения динамического модуля сдвига  $G'$  в интервале температур от 30 до 70÷85 °С (рис. 3а). Анализ температурных зависимостей тангенса угла механических потерь показал (рис. 4б), что увеличение доли активного разбавителя Этал-1

приводит к снижению температуры пика. Для композита на основе связующего Этал-247 зафиксирована наиболее низкая из всех исследуемых составов температура пика  $tg \delta$ .

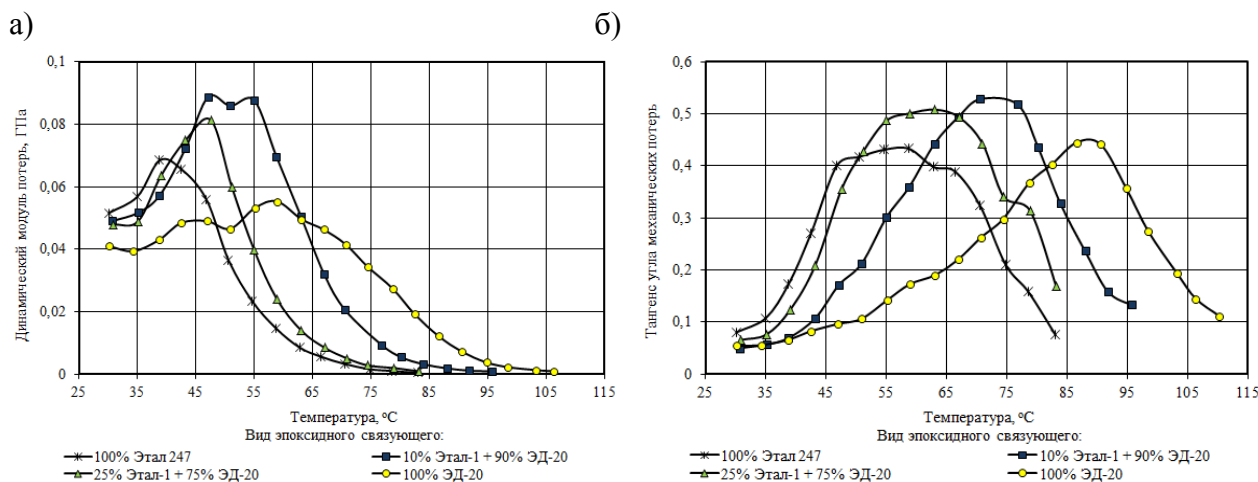


Рис. 4. Температурные зависимости динамического модуля (а) и тангенса угла механических потерь (б) составов эпоксидных композитов.

При исследованиях вязкоупругих свойств и релаксационных процессов линейных и сетчатых полимеров в научной литературе широко используется тангенс угла механических потерь для интерпретации молекулярной подвижности локального и сегментального типа. Однако в [6] было отмечено, что несмотря на внешнюю аналогию пика  $tg \delta$  с максимумом  $G''$  (рис. 4б), ошибочно использовать этот показатель для интерпретации молекулярной подвижности, структурных и физико-химических превращений полимерных систем в области  $\alpha$ -перехода. Тангенс угла механических потерь (б), всего лишь устанавливает количественное соотношение между величинами модуля вязкости и модулю упругости при выбранной температуре. Температура  $\alpha$ -пика  $tg \delta$  всегда наблюдается при более высокой температуре по сравнению с температурой стеклования определенной независимыми, например, dilatометрическими методами [6; 10].

Согласно [6], для получения характеристической температуры  $\alpha$ -перехода зависимость  $G'(T)$  следует представить в виде зависимости температурной производной динамического модуля сдвига  $\partial G'/\partial T$  (рис. 3, б) и сравнить ее с температурной зависимостью  $G''$  (рис. 4а). Экспериментально доказано [6; 8; 10–12], что температурные зависимости  $G''$  и  $\partial G'/\partial T$  с хорошей точностью аппроксимируются гауссовой функцией распределения. Например, зависимость  $G''(T)$  подчиняется соотношению

$$G'' = A \times \sqrt{2\pi/\omega} \times \exp\left(-2 \times \left\{\frac{T - T_g}{\omega}\right\}^2\right) + y_0, \quad (9)$$

где  $A$ ,  $\omega$ ,  $T_g$  и  $y_0$  вычисляются при математической обработке.

Значения температуры стеклования, полученные из анализа соотношения (9), с хорошей точностью совпадают с температурой минимума производной  $\partial G''/\partial T$  (см. табл. 3).

Таблица 3

Значения температуры стеклования, полученные различными способами

Эпоксидное связующее	Температура стеклования, °С	
	по $\partial G''/\partial T$	$G''$
100% Этал 247	39,4	40,5
10% Этал-1 + 90% ЭД-20	44,7	48,6
25% Этал-1 + 75% ЭД-20	41,8	45,9
100% ЭД-20	46,6	46

Таким образом, два независимых критерия (динамический модуль сдвига и модуль потерь) показывают одинаковую характеристическую температуру  $\alpha$ -перехода, которую следует считать температурой стеклования связующего  $T_g$ .

\*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-08-97172.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Чернин И. З., Смехов Ф. М., Жердев Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. – 232 с.
2. Соломатов В. И., Селяев В. П. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1987. – 264 с.
3. Соломатов В. И., Селяев В. П., Соколова Ю. А. Химическое сопротивление материалов. – 2-е изд., перераб. и дополн. – М.: РААСН, 2001. – 284 с.
4. Хозин В. Г. Усиление эпоксидных полимеров. – Казань: Дом печати, 2004. – 446 с.
5. Низина Т. А. Защитно-декоративные покрытия на основе эпоксидных и акриловых связующих. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2007. – 260 с.
6. Старцев О. В., Каблов Е. Н., Махоньков А. Ю. Закономерности  $\alpha$ -перехода эпоксидных связующих композиционных материалов по данным динамического механического анализа // Вестник Московского государственного технического университета имени Н. Э. Баумана. Серия «Машиностроение», специальный выпуск «Перспективные конструкционные материалы и технологии», 2011. – С. 104-113.
7. Филистович Д. В., Старцев О. В., Суранов А. Я. Автоматизированная установка для динамического механического анализа // Приборы и техника эксперимента,



2003. – № 4. – С. 163-164.
8. Старцев О. В., Филистович Д. В., Кузнецов А. А., Кротов А. С., Аниховская Л. И., Дементьева Л. А. Деформируемость листовых стеклопластиков на основе клеевых препрегов при сдвиговых нагрузках во влажной среде // Перспективные материалы. – 2004. – № 1. – С. 109 – 114.
  9. Dao B., Hodgkin J., Krstina J., Mardel J., Tian W. Accelerated Aging Versus Realistic Aging in Aerospace Composite Materials. The Chemistry of Thermal Aging in a Low-Temperature-Cure Epoxy Composite // Journal of Applied Polymer Science. – 2006. – Vol. 102. – pp. 4291-4303.
  10. Старцев В. О., Кротов А. С., Суранов А. Я., Старцев О. В. Спектрометрическая обработка результатов дилатометрических измерений полимерных композиционных материалов // Материаловедение. – 2009. – № 11. – С. 11-15.
  11. Старцев О. В., Аниховская Л. И., Литвинов А. А., Кротов А. С. Повышение достоверности прогнозирования свойств полимерных композиционных материалов при термовлажностном старении // Доклады Академии наук. – 2009. – Т. 428. – № 1. – С. 56-60.
  12. Старцев О. В., Махоньков А. Ю., Молоков М. В., Ерофеев В. Т., Гудожников С. С. Исследование молекулярной подвижности и температуры стеклования полимерных композитов на основе древесины методами динамической механической спектрометрии // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 5 (часть 6). – С. 1177-1182.