

УДК 678.6

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

*П.В. Суриков, доцент, А.Н. Трофимов, аспирант, Е.И. Кохан, студент,
Л.К. Щеулова, старший научный сотрудник, И.Д. Симонов-Емельянов,
заведующий кафедрой
кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: surikov@mitht.rssi.ru*

Исследованы молекулярные характеристики диановых эпоксидных олигомеров марок DER-330, ЭД-20, ЭД-16, ЭД-8, выпускаемых промышленностью. Определены их фракционные составы. Во всем диапазоне молекулярной массы и молекулярно-массового распределения изучены вязкостные характеристики эпоксидных олигомеров при разных температурах.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, фракционный состав, вязкость, температурные зависимости.

Одной из важнейших задач в области полимерного материаловедения является поиск путей получения полимерных композиционных материалов (ПКМ) с заданным комплексом свойств. Свойства полимерных материалов можно в достаточно широких пределах изменять, получая без затрат на синтез, новые продукты, используя пластификаторы, модификаторы, растворители, а также смеси олигомеров, полимеров и олигомер - полимерные системы [1, 2].

Технологические и эксплуатационные свойства полимеров определяются не только их молекулярной массой (ММ), а также фракционным составом и молекулярно-массовым распределением (ММР) [3]. Показано, например, что при растворении в метилметакрилате заданных количеств полиметилметакрилата различной молекулярной массы можно регулировать время гелеобразования [4]. При синтезе полимеров конечный продукт получают с определенным ММР, которое не всегда контролируют и характеризуют средней ММ. Аналогичное происходит при синтезе олигомеров различной природы.

Эпоксидные олигомеры (ЭО) обладают уникальным комплексом ценных технологических и эксплуатационных свойств и нашли широко применение для получения ПКМ и изделий на их основе: армированные пластики (стекло-, угле-, базальтопластики), лакокрасочные материалы, клеи, герметики, полимербетоны, полимерцементы и т.д.

Промышленные ЭО (эпоксидные смолы) выпускаются под различными торговыми марками [5, 6] и представляют собой системы,

состоящие из смеси отдельных фракций макрономеров (олигомеров) с ММ, изменяющейся от сотен до нескольких тысяч, и характеризуются средней ММ (ММср) и определенным ММР.

Представляло интерес изучить влияние средней ММ, фракционного состава и ММР диановых эпоксидных олигомеров на их реологические характеристики.

В качестве объектов исследования были выбраны диановые эпоксидные олигомеры на примере эпоксидных промышленных смол следующих марок: DER-330, ЭД-20, ЭД-16 и ЭД-8. Выбор объектов позволяет охватить весь диапазон изменений ММ и вязкостей, характерных для диановых ЭО. Так, олигомер DER-330 выпускаемый фирмой Дау Кемикалз (США) имеет низкую вязкость и ММср равную 360, а ЭД-8 является твердым продуктом с температурой размягчения 70-80⁰С и характеризуется большими значениями средней ММ. Это позволяет использовать ЭО промышленных марок для разных технологий и целей: получения армированных пластиков, клеев, твердых красок и т.д.

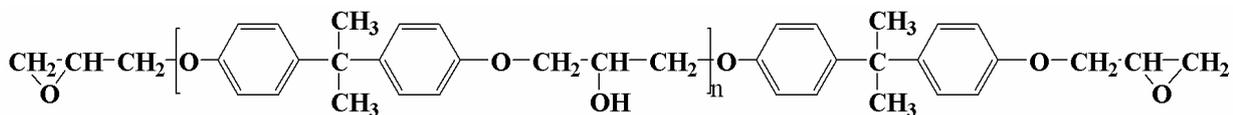
Вязкостные характеристики выпускаемых эпоксидных смол могут изменяться в достаточно широком интервале значений в зависимости от партии и фирмы изготовителя, что связано, как правило, с их фракционным составом и ММР, стабильностью синтеза и качеством исходных продуктов, используемых для получения ЭО. Нами были выбраны партии различных ЭО, полученные российской фирмой, которая зарекомендовала себя в качестве поставщика стабильной продукции.

Реологические свойства исследуемых эпоксидных олигомеров изучали при разных температурах (от 20 до 100°C) на вискозиметре Брукфильда при постоянных скоростях сдвига [7].

Как известно [5], промышленные ЭО представляют собой смеси олигомеров, поэтому для исследования свойств композиций на основе ЭО необходимо иметь данные по ММ,

фракционных составах и ММР.

Для оценки фракционного состава исследованных эпоксидных олигомеров были использованы данные государственного стандарта на выпускаемые в нашей стране эпоксидные смолы [8]. Фракциям присваивали номер в зависимости от содержания повторяющегося звена n в олигомерной цепи химический состав которой приведен ниже:



В работе [5] отмечено, что молекулярно-массовое распределение эпоксидных олигомеров хорошо описывается распределением Флори, выведенным для полимерных материалов, синтезируемых методом поликон-

денсации.

Значения фракционного состава и средняя ММ эпоксидных олигомеров в массовых долях, рассчитанных по распределению Флори, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Фракционный состав и молекулярные характеристики эпоксидных олигомеров.

№ фракции	Количество повторяющихся звеньев n	Молекулярная масса фракции	Массовая доля (масс. д.) фракции эпоксидного олигомера марки			
			DER-330	ЭД-20	ЭД-16	ЭД-8
1	0	340	0.92	0.81	0.425	0.14
2	1	624	0.076	0.162	0.30	0.176
3	2	908	0.004	0.0243	0.15	0.165
4	3	1192	-	0.0032	0.072	0.14
5	4	1476	-	0.0004	0.031	0.11
6	5	1760	-	-	0.013	0.08
7	6	2044	-	-	0.005	0.06
8	7	2328	-	-	0.002	0.04
≥9	≥8	-	-	-	0.002	0.089
	ММср		364	403	635	1203

Из табл. 1 видно, что ММср исследованных олигомеров изменяется в диапазоне от 340 до 1200. Олигомер DER-330 имеет низкую среднюю ММ (ММср = 364), а ЭД-8 - высокую ММ (ММср = 1203). Олигомеры

DER-330 и ЭД-20 содержат в своем составе 2-4 фракции и характеризуются достаточно узким ММР, а олигомеры ЭД-16 и ЭД-8 имеют широкое ММР и содержат до 10 фракций разной ММ.

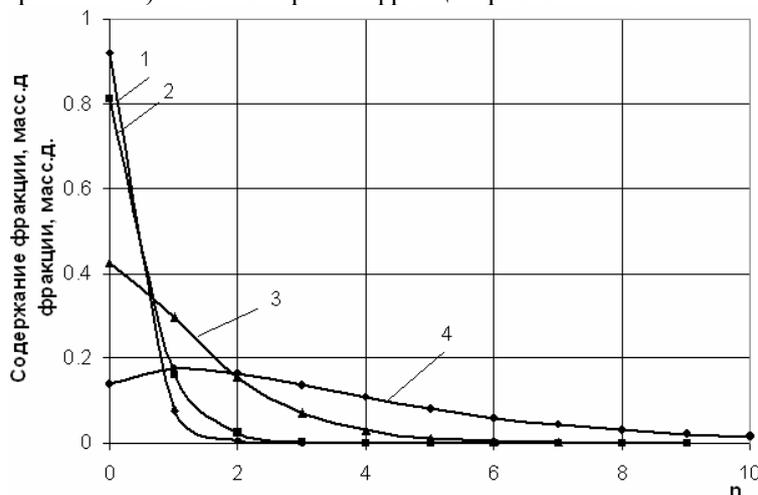


Рис. 1 Фракционный состав и молекулярно-массовое распределение олигомеров DER – 330 (1), ЭД – 20 (2), ЭД – 16 (3) и ЭД – 8 (4). По оси абсцисс отложены фракции в порядке возрастания содержания повторяющихся звеньев n.

На рис. 1 представлены данные о ММП исследованных эпоксидных олигомеров. Приведенные значения ММ отдельных фракций и их количества для эпоксидных олигомеров хорошо согласуются с данными, полученными методом гель-проникающей хроматографии [5].

Содержание 1-ой самой низкомолекулярной фракции в ряду диановых эпоксидных олигомеров меняется от 92% для DER-330 до 14% для ЭД-8. Низковязкий олигомер DER-330 практически содержит в своем составе две низкомолекулярные фракции, и их содержание составляет 99.6%. Снижение содержания 1-ой фракции в эпоксидных олигомерах и увеличение количества значимых фракции приводит к нарастанию вязкости и переходу олигомеров из жидкого состояния в твердое (ЭД-8). Увеличение содержания 2-ой и 3-ей фракции в эпок-

сидном олигомере способствует повышению вязкости.

При разработке оптимальной технологии получения армированных ПКМ на основе эпоксидных олигомеров вязкость определяет кинетику нанесения связующего и пропитки армирующих наполнителей. Снижение вязкости приводит к улучшению пропитки армирующего наполнителя, способствует получению монолитного материала, однако при этом может происходить стекание полимерного связующего и формирование пористой структуры. В связи с этим регулирование вязкости и ее оптимизация является одной из важнейших задач технологии переработки армированных ПКМ.

В табл. 2 приведены значения вязкости и энергии активации вязкого течения диановых эпоксидных олигомеров при разных температурах.

Таблица 2. Вязкость и значения энергии активации вязкого течения эпоксидных олигомеров при разных температурах.

Эпоксидный олигомер	ММ _{ср}	Вязкость (Па·с) при температурах, °С						E, кДж/моль	
		20	30	40	50	80	90		100
DER-330	364	21.6	5.4	2.0	0.74	0.04	-	91	
ЭД-20	402	27	6.0	1.8	1.0	0.3	-	102	
ЭД-16	635	-	384	72	16	0.8	-	144	
ЭД-8	1203	-	-	-	-	312	208	168	135 [5]

Из табл. 2 видно, что увеличение средней ММ и количества фракций (расширение ММП) эпоксидного олигомера приводит к увеличению его вязкости и энергии активации вязкого течения. Так, вязкость ЭД-8 при 80°С

сопоставима с вязкостью смолы ЭД-16 при 30°С.

На рис. 2 приведены зависимости вязкости от значений средних молекулярных масс эпоксидных олигомеров, рассчитанных с учетом их фракционного состава.

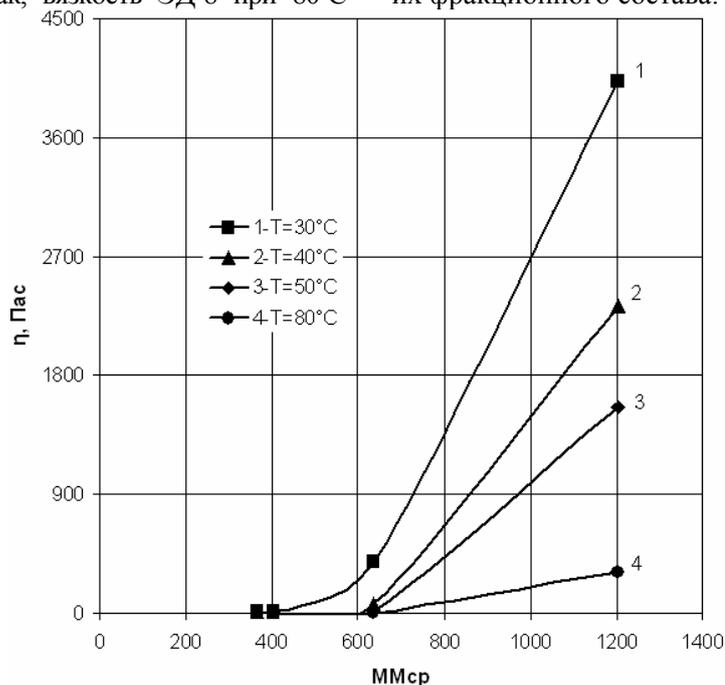


Рис. 2. Зависимость вязкости от средней молекулярной массы эпоксидных олигомеров при температурах 30°С (1), 40°С (2), 50°С (3) и 80°С (4).

Зависимости вязкости от ММср во всем интервале исследованных температур имеют характерный вид, описываемый степенной функцией вида: $\eta = K \cdot M^\alpha$. Значение показателя степени (α) для представленных зависимостей составляет примерно 6, а значение K зависит от температуры и изменяется в интервале от 10^{-14} (30°C) до 10^{-19} (80°C). Такая зависимость вязкости от молекулярной массы может быть связана с двумя факторами. Первый – это ограниченная подвижность молекул эпоксидного олигомера, связанная с влиянием образующихся комплексов с водородной связью [5]. Второй – это ограниченная гибкость самих молекул эпоксидного олигомера непосредственно определяемая их химической структурой.

Повышение температуры естественно приводит к снижению вязкости ЭО. Энергия активации вязкого течения, как видно из представленных данных, возрастает с увели-

чением ММср, что хорошо совпадает с литературными данными [5]. Однако от температуры зависит скорость реакции отверждения ЭО, протекающей при введении отвердителя. С повышением температуры скорость реакции возрастает и снижается время гелеобразования, определяемое по изменению вязкости системы. Это может привести к нарушению технологического процесса пропитки и отверждения в связи с чем, необходима оптимизация температурно-временного режима.

Проведенный анализ реологических свойств диановых эпоксидных олигомеров во всем исследованном диапазоне изменения вязкости позволил установить влияние на нее фракционного состава и ММР и вывести обобщенную зависимость вязкости от ММср. Это позволит направленно регулировать вязкостные свойства ЭО и управлять технологическими процессами.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кулезнев, В. Н. Смеси полимеров / В. Н. Кулезнев. – М. : Химия, 1980. – 286 с.
2. Кандырин, Л. Б. Исследование свойств смесей промышленных терморезистивных смол / Л. Б. Кандырин, С. Е. Копырина, В. Н. Кулезнев // Пластические массы. – 2001. – № 4. – С. 20–23.
3. Влияние молекулярной массы полиметилметакрилата на молекулярную подвижность и комплекс физико-механических характеристик / И. Д. Симонов-Емельянов, В. А. Ломовской, Е. Н. Польшанная, А. И. Трофимов, Н. Л. Шембель // Пластические массы. – 2008. – № 12. – С. 9–13.
4. Характеристика реологического поведения наполненных полимеризующихся систем на основе метилметакрилата / Л. Б. Кандырин, Л. К. Щеулова, С. М. Гринберг, В. Н. Кулезнев // Физические свойства вязкоупругих полимеров. – Свердловск, 1981. – С. 65–68.
5. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю. С. Зайцев, Ю. С. Кочергин, М. К. Пактер, Р. В. Кучер. – Киев : Наук. Думка, 1990. – 200 с.
6. Кочнова, З. А. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты / З. А. Кочнова, Е. С. Жаворонок, А. Е. Чалых. – М. : Пэйнт-Медиа, 2006. – 200 с.
7. Белкин, И. М. Ротационные приборы. Измерение вязкости и физико-механических характеристик материалов / И. М. Белкин, Г. В. Виноградов, А. И. Леонов. – М. : Машиностроение, 1968. – 272 с.
8. ГОСТ 10587-84. Смолы эпоксидно-диановые неотвержденные. Технические условия. – Взамен ГОСТ 10587-76 : введ. 01.01.1985. – М. : Изд-во стандартов, 1989. – 24 с.