

ВЛИЯНИЕ РАЗБАВИТЕЛЕЙ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ НА КИНЕТИКУ ОБЪЕМНОЙ УСАДКИ ЭПОКСИДИАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ

К.С. Пахомов, аспирант, Н.В. Апексимов, аспирант
А.Н. Трофимов¹, генеральный директор, И.Д. Симонов-Емельянов,
заведующий кафедрой

кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов,
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

¹ОАО «НПО Стеклопластик», Московская область, 141551 Россия

e-mail: heknegative@mail.ru

Рассматривается влияние разбавителей различной природы на кинетику и значение конечной объемной усадки эпоксидных олигомеров марки ЭД-20 и хлорсодержащей марки ЭХД при отверждении. Получены кинетические зависимости объемной усадки эпоксидных олигомеров для активных и неактивных разбавителей при различных концентрациях. Установлено, что при использовании активных разбавителей до 20% мас. снижается вязкость эпоксидного связующего как на основе ЭО марки ЭД-20, так и на ЭО марки ЭХД, а кинетика усадки и конечная усадка практически не изменяются.

Ключевые слова: поливинилхлорид, жесткие композиции, порофор, азодикарбонамид, вспенивание, термостабильность.

Введение

Диановые эпоксидные олигомеры (ЭО) являются наиболее распространенными среди эпоксидных смол, их производство составляет более 70% от общего выпуска. Для улучшения пропитки волокнистого наполнителя при создании полимерного композиционного материала (ПКМ) необходимо снижать вязкость связующего и с этой целью используют низковязкие разбавители. Однако при их введении могут изменяться кинетика отверждения ЭО, параметры гелеобразования, время жизни полимерного связующего и конечная усадка, что может приводить к изменению их структуры и комплекса технологических и эксплуатационных свойств [1].

В данной статье приведены результаты исследования влияния разбавителей разной природы – инактивного толуола и активных разбавителей ДЭГ-1 и СО-3, а также низковязкого ЭО марки DER-330 на кинетику усадки и значения конечной усадки эпоксидных олигомеров марки ЭД-20 и ЭХД, отвержденных жидкими низковязкими отвердителями аминного и ангидридного типа соответственно.

В качестве объектов исследования использовали ЭО марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), DER-330 (Dow Chemical), ЭХД (ТУ 2225-607-11131395-2003) и модификаторы – активный разбавитель марки ДЭГ-1 (ТУ 2225-027-00203306-97), модификатор СО-3, содержащий гидроксильные группы (ОН – группы) и неактивный разбавитель толуол ЧДА. Компоненты, регулирующие вязкость, вводили в количестве 5, 10 и 20% об. Для отверждения ЭО использовали жидкий отвердитель – триэтилентетрамин (ТЭТА) и изометилтетра-

гидрофталевый ангидрид (изо-МТГФА) (фирма Dow Chemical). Количество вводимого отвердителя аминного типа рассчитывали, исходя из эпоксидных эквивалентов, для ангидридного количество отвердителя составляло 0.85 моль на эпоксидный эквивалент, в этом случае достигается максимальная степень конверсии эпоксидных групп [2].

Экспериментальная часть

Кинетику объемной усадки в ходе отверждения ЭО исследовали методом дилатометрии [3] с использованием разборного стеклянного дилатометра с градуированным капилляром с ценой деления – 0.01 мл. В качестве измерительной жидкости применяли высококипящее низковязкое минеральное масло марки И-8А, которое практически не взаимодействует с ЭО и отвердителем. Для снижения адгезии ЭО к стенкам дилатометра их обрабатывали парафиновой смазкой «Gruber Care».

Кинетику усадки ЭО марки ЭД-20 определяли при следующем ступенчатом режиме отверждения: 1-ая стадия – при 25°C в течение 24 ч. (усадка – Y_{25}); 2-ая стадия – при 50°C в течение 6 ч. (Y_{50}) и 3-я стадия – при 80°C в течение 4 ч. (конечная усадка – Y_k). Для ЭО марки ЭХД был использован режим: 80°C – 24 ч., 100°C – 6 часов и 120°C – 4 ч., что позволяет получить образцы на основе ЭО с ангидридными отвердителями со степенью конверсии более 95%. Все стадии процесса отверждения проводили в изотермическом режиме.

Значения усадки ЭО фиксировали при времени начала гелеобразования и гелеобразования (при $t_{нг}$ – $Y_{нг}$ и t_g – Y_g), полученных реокинетическим методом на вискозиметре Brookfield DV-II+PRO [4] при постоянных

скоростях сдвига и температуре 25°C. Реологические характеристики ЭО с разбавителями определяли по той же методике.

Результаты и их обсуждение

Для определения эффективности снижения

вязкости ЭО проводили реологические исследования для систем ЭО + разбавитель в концентрации 5, 10, 15, 20 мас. %, так же были измерены вязкости исходных компонентов. Значения вязкости ЭД-20 с разными разбавителями представлены в табл. 1.

Таблица 1. Значения вязкости ЭД-20 с различными разбавителями

Разбавитель	Вязкость системы ЭД-20 + растворитель (Па·с) при его содержании, % мас.					
	0	5	10	15	20	100
Толуол	16	9.60	5.76	3.46	2.07	0.00058
ДЭГ-1	16	12.19	9.29	7.08	5.40	0.07
СО-3	16	12.10	9.15	6.92	5.24	0.06

Как видно из табл. 1, низкомолекулярный толуол лучше всех снижает вязкость системы (в 8 раз). Введение до 20 % мас. более вязких активных разбавителей ДЭГ-1 и СО-3 приводят к снижению вязкости системы ~ в 3 раза.

На рис. 1 представлена кинетика усадки при отверждении ЭД-20 в присутствии инактивного растворителя толуола.

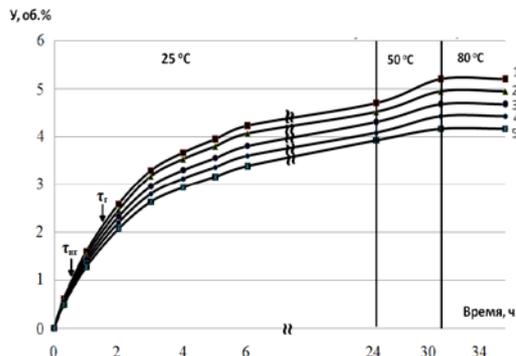


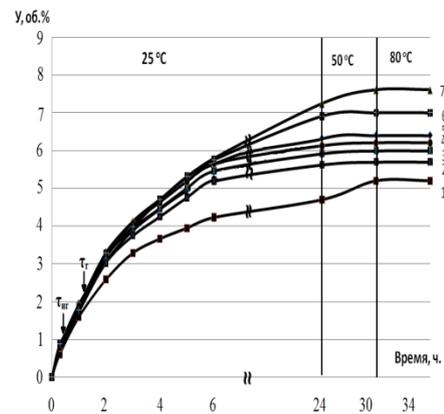
Рис. 1. Кинетика усадки ЭД-20 (1) при разном содержании толуола, % об.: 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15 и 5 – 20.

Конечная усадка ЭД-20 в присутствии толуола снижается (на 0.8 % об.), а кинетика незначительно замедляется. Плотность конечного отвержденного материала снижается на 5% относительно отвержденного ЭО марки ЭД-20 (1.24 г/см³). Значения усадки при $t_{н}$ и $t_{р}$ практически не изменяются.

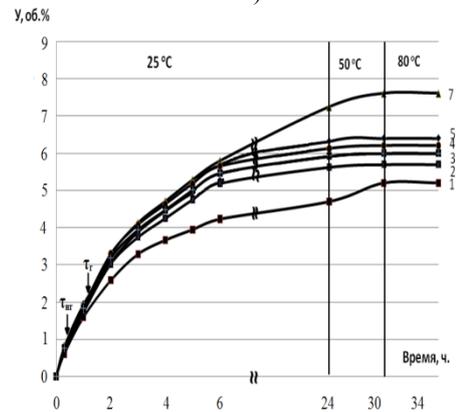
Основным недостатком использования инактивных разбавителей является их удаление при отверждении материала с образованием пор и различных дефектов, снижающих прочность материала [4], а также нарушающих экологическую безопасность окружающей среды.

Наиболее целесообразно для снижения вязкости использовать активные разбавители, содержащие в своей химической структуре функциональные группы, которые способны реагировать с ЭО с образованием новых химических связей. Такие разбавители встраиваются в молекулярную структуру отверждающегося ЭО и не мигрируют из материала [5].

На рис. 2 а и б представлены кинетические кривые усадки ЭД-20 с разным содержанием активных разбавителей ДЭГ-1 и СО-3.



а)



б)

Рис. 2. Кинетика усадки ЭД-20 (1) с разным содержанием ДЭГ-1 (а) и СО-3 (б), % об.: 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20; 6 – 50 и 7 – ДЭГ-1 (а) и СО-3 (б).

В отличие от инертного разбавителя конечная усадка для всех систем ЭД-20+ДЭГ-1 и ЭД-20+СО-3 возрастает на ~ 31-34% соответственно, по сравнению с конечной усадкой для исходной ЭД-20. Следует отметить, что данные системы термодинамически совместимы и при смешении не расслаиваются в течение длительного времени, а также не происходит разделения фаз как до, так и после отверждения.

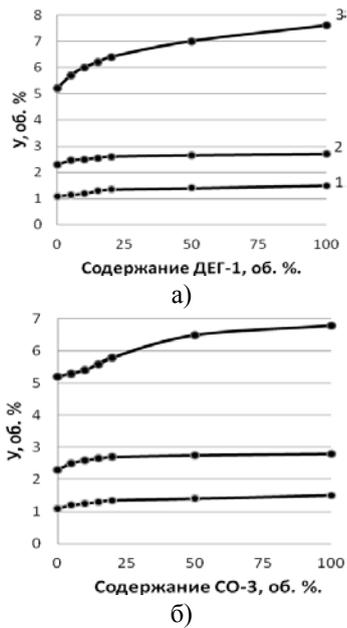


Рис. 3. Зависимость $Y_{нр}$ (1), $Y_г$ (2) и $Y_к$ (3) ЭД-20 от содержания ДЭГ-1 (а) и СО-3 (б).

Таблица 2. Значения усадки при отверждении ЭД-20 с различными разбавителями, % об.

Содержание разбавителя, % мас.	Толуол			ДЭГ-1			СО-3		
	$Y_{нр}$	$Y_г$	$Y_к$	$Y_{нр}$	$Y_г$	$Y_к$	$Y_{нр}$	$Y_г$	$Y_к$
0	1.1	2.3	5.2	1.1	2.3	5.2	1.1	2.3	5.2
5	0.9	2.1	5.0	1.15	2.45	5.7	1.2	2.5	5.3
10	0.85	1.9	4.9	1.2	2.5	6.0	1.25	2.6	5.4
15	0.8	1.8	4.6	1.3	2.55	6.2	1.3	2.65	5.6
20	0.72	1.7	4.4	1.35	2.6	6.4	1.35	2.7	5.8
50	-	-	-	1.4	2.65	7.0	1.4	2.75	6.5
100	-	-	-	1.5	2.7	7.6	1.5	2.8	6.8

На рис. 4 приведены кинетические кривые объемной усадки хлорсодержащей и функционально активной ЭХД с различным содержанием низковязкого ЭО марки DER-330 и отвердителем ангидридного типа (изо - МТГФА). Зависимости носят нелинейный характер, а основная усадка проходит за первые 6 часов отверждения – на 90 %.

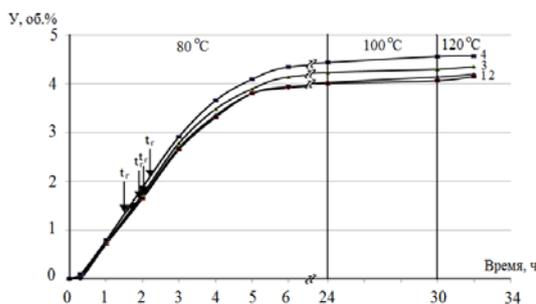


Рис. 4. Кинетические кривые объемной усадки для ЭХД + изо-МТГФА с разным содержанием DER-330.
1 – ЭХД, 2 – ЭХД+10 мас. % DER-330,
3 – ЭХД+ 20 мас. % DER-330,
4 – ЭХД+ 30 мас. % DER-330.

Зависимость усадки ЭД-20 при разных временах отверждения $Y_{нр}$ и $Y_г$ (рис. 3) при небольших содержаниях (до 20 мас. %) активных растворителей ДЭГ-1 и СО-3 оказывают незначительное влияние на процесс отверждения и значение конечной усадки.

Увеличение конечной усадки при введении 20 масс. % ДЭГ-1 составляет ~ 34% от $Y_к$ для ЭД-20, а, следовательно, наблюдается формирование более плотной структуры материала.

Разбавитель СО-3 является продуктом модификации ДЭГ-1 и кинетика усадки при отверждения ЭО+СО-3 практически не отличается от отверждения ЭО в присутствии ДЭГ-1. Увеличение конечной усадки при введении 20 масс. % СО-3 составляет ~31% от $Y_к$ для ЭД-20. Следует отметить, что образец отвержденного СО-3 более эластичен, чем образец ДЭГ-1.

В табл. 2 приведены обобщенные данные о влиянии исследованных разбавителей на процессы усадки ЭО при отверждении.

На рис. 5 приведены кинетические кривые объемной усадки ЭХД + изо - МТГФА с различным содержанием активного разбавителя марки ДЭГ-1.

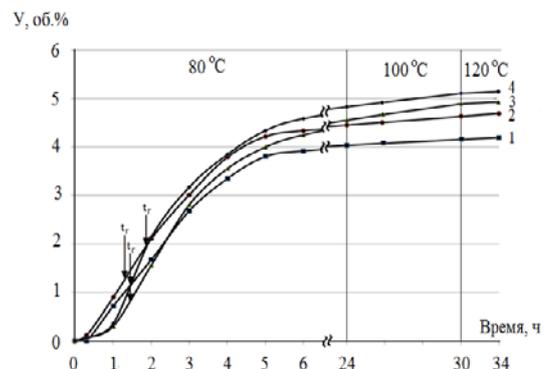


Рис. 5. Кинетические кривые объемной усадки для ЭХД + изо-МТГФА при разном содержании активного разбавителя ДЭГ-1.
1 – ЭХД, 2 – ЭХД+10 мас. % ДЭГ-1, 3 – ЭХД+ 20 мас. % ДЭГ-1, 4 – ЭХД+ 30 мас. % ДЭГ-1.

Кинетика усадки ЭХД на первых стадиях отверждения (до точки гелеобразования) хорошо коррелирует с данными по кинетике

расхода функциональных групп при прохождении химических реакций [5].

На начальном участке кинетической кривой (до t_r) усадка систем на основе ЭО может быть описана экспоненциальной зависимостью:

$$V_i = V_k \cdot (1 - e^{-k \cdot y \cdot t}), \quad (1)$$

где t – время отверждения, V_k – текущее значение объемной усадки, V_k – конечная объемная усадка ЭО.

Таблица 3. Время гелеобразования и значение усадки при отверждении системы ЭХД + DER-330

Состав композиции, % мас.		Время, мин		Усадка, % об.					
ЭХД	DER-330/ДЭГ-1	$t_{нг}$	t_r	$Y_{нг}$	Y_r	Y_{80}		Y_{100}	Y_{120}
						за 6ч	за 24ч		
100	0	83/83	98/98	1.2/1.2	1.25/1.25	3.9/3.9	4.0/4.0	4.1/4.1	4.2/4.2
90	10	88/62	111/82	1.21/0.9	1.7/1.3	3.9/4.3	4.0/4.5	4.0/4.6	4.2/4.7
80	20	95/59	120/92	1.25/0.4	1.75/0.8	4.1/4.25	4.2/4.6	4.3/4.8	4.35/4.9
70	30	109/64	130/114	2/0.5	2.25/2.0	4.3/4.6	4.4/4.8	4.56/5.0	4.57/5.1

Примечание: числитель – для системы ЭО+DER-330, знаменатель – для системы ЭО+ДЭГ-1.

При дальнейшем прогреве композиций при 100°C в течение 6 ч. (Y_{100}) наблюдается небольшой вклад в конечную усадку (не более 10%), при последующей термообработке при 120°C усадка изменяется на ~ 5% от Y_k .

На рис. 6 показана зависимость температуры стеклования ЭХД с отвердителем ангидридного типа изо - МТГФА от температуры прогрева образца в течение 4 часов.

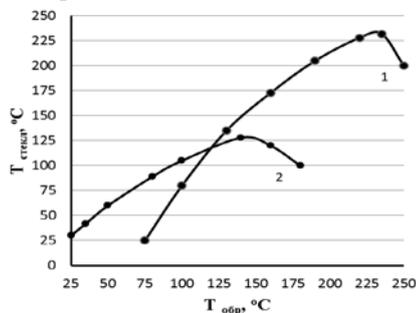


Рис. 6. Зависимость температуры стеклования от температуры термообработки ЭХД, отвержденной изо-МТГФА (1), и ЭО марки ЭД-20, отвержденной ТЭТА (2).

Термообработка образцов при 120°C в течение 4 ч. практически не оказывает влияния на конечную усадку, однако ее проведение целесообразно, так как дает повышение температуры стеклования (рис. 6). Значения температуры стеклования ($T_{ст}$) для диановых ЭО значительно зависят от температуры термообработки, так максимальная температура ($T_{ст, макс}$) для системы ЭХД+изо-МТГФА достигает 235°C при температуре термообработки 230°C, а для ЭД+ТЭТА – 127°C при температуре термообработки 125°C в течение 4 ч. Это связано с прохождением физико-химических процессов по совершенствованию

Отверждение ЭХД изо-МТГФА при 80°C в течение 24 ч практически приводит к завершению усадочных процессов. Для ЭО доля усадки при 80°C (Y_{80}) в общей конечной усадке достигает 86–96%. Значения усадки композиций ЭХД + DER-330 и ЭХД + ДЭГ-1 приведены в табл. 3. Усадка Y_{80} возрастает при увеличении содержания ДЭГ-1 и DER-330 в связующем на основе ЭХД.

пространственной структуры полимера [6]. Дальнейшее повышение температуры термообработки приводит к снижению значения $T_{ст}$, что связано с процессами термоокислительной деструкции. Следует так же отметить, что после достижения $T_{ст, макс}$ объемная усадка полимеров остается равной 5.2±0.1 об. % для ЭД-20 и 4.2±0.1 об. % для хлорсодержащего ЭО марки ЭХД.

Выводы

Установлено, что при введении до 20 мас. % низковязких компонентов в систему на основе ЭО марки ЭХД конечная усадка возрастает незначительно (до 14 % от Y_k). Для композиций ЭХД + изо-МТГФА она составляет 4.2 %, а для ЭХД + изо-МТГФА + ДЭГ-1 – 4.9 об. % и смеси ЭО - ЭХД + DER-330 + изо-МТГФА – 4.35 % об.

Введение активных низковязких разбавителей в ЭО марки ЭХД и ЭД-20 до 20 мас. % практически не изменяет кинетику усадки и значение конечной усадки и позволяет в 2-4 раза снизить вязкость связующих, а также приводит к снижению $T_{ст}$ на 5–10% от максимальной.

Термообработка изделий может существенно повысить температуру стеклования отвержденных диановых полимеров. Наибольший эффект на $T_{ст}$ от прогрева проявляется при применении ангидридных отвердителей. Для систем ЭХД+изо-МТГФА температура $T_{ст, макс}$ в 1.85 раза выше, чем для систем ЭД-20 + ТЭТА.

Принимая во внимания полученные данные, можно направленно регулировать технологические характеристики полимерных связующих и условия переработки систем на основе ЭХД и ЭД-20.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.: Химия, 1966. 768 с.
2. Межиковский С.М., Иржак В.И. Химическая физика отверждения олигомеров. М.: Наука, 2008. 269 с.
3. Симонов-Емельянов И.Д., Апексимов Н.В., Трофимов А.Н., Суриков П.В., Хомяков А.К. Влияние молекулярных характеристик и начальной структурной неоднородности эпоксидных олигомеров на кинетику усадки при отверждении // Пластические массы. 2010. № 12. С. 13–17.
4. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения: пер. с англ. СПб.: Профессия, 2007. 560 с.
5. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л.: Госхимиздат, 1962. 963 с.

INFLUENCE OF VARIOUS NATURE DILUENTS ON VOLUME SHRINKAGE KINETICS OF THE EPOXY OLIGOMER AT CURING

**K.S. Pakhomov, N.V. Apeksimov[@], A.N. Trophimov¹,
I.D. Simonov-Emelyanov**

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

¹*NPO Stekloplastic, Moscow Region, 141551 Russia*

[@]*Corresponding author e-mail: heknegative@mail.ru*

Diane epoxy oligomers (EO) are the most widespread among epoxies, their production makes more than 70% from the general release. To improve the impregnation of fibrous filler to create a polymer composite material (PCM) to reduce the viscosity of the binder and to that end the low viscosity diluents. This article presents the results of investigation of the influence of the various nature diluents on kinetics and value of the ED-20 brand and the EHD chlorine-containing brand epoxy oligomers final volume shrinkage is surveyed at solidification with the different types of low-viscosity liquid curing agents. Kinetic dependences of volume shrinkage of epoxy oligomer for different types of diluents are received at various concentration and dependence of shrinkage to answering point of jellification and shrinkage to answering point of the beginning of jellification from concentration of diluents. It is established that using active diluents to 20% mass decreases viscosity of the epoxy oligomers, but the kinetics of shrinkage and final shrinkage practically don't change. Introduction of active low-viscid diluents in EHD brand EO to 20 wt.% practically doesn't change kinetics of shrinkage and value of final shrinkage and allows to reduce by 2-4 times viscosity binding that leads to the referred adjustment of technical characteristics polymeric binding and conditions of processing of systems on the basis of EHD. Final heat treatment of samples at an increased temperature practically has no impact on shrinkage, however its carrying out is expedient as it leads the glass transition temperature increase.

Keywords: epoxy oligomers, diluents, volume contraction, kinetics.