

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 678.067.5

ВЛИЯНИЕ АКТИВНОГО РАЗБАВИТЕЛЯ НА РЕОКИНЕТИКУ ТЕПЛОСТОЙКОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА ОСНОВЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА

А.Ю. Зарубина, аспирант, В.С. Кожевников, ведущий научный сотрудник, *А.Н. Трофимов, генеральный директор, **Т.М. Павлова, научный сотрудник, И.Д. Симонов-Емельянов, заведующий кафедрой кафедры Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

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

**ОАО «Институт Пластмасс», Москва, 111024 Россия

e-mail: zaroubina@yandex.ru

Исследованы реокинетические свойства полифункционального эпоксидного олигомера при различных температурах с низковязким активным разбавителем (АР), содержащим глицидиловый эфир, а также температуры стеклования и деструкции теплостойкой полимерной матрицы. АР повышает температуру стеклования на 37°С, снижает вязкость в 4 раза, а время отверждения не изменяется. Разработано технологичное теплостойкое полимерное связующие на основе эпоксидного олигомера и активного разбавителя с низкой вязкостью, высокой температурой стеклования (~ 280°С) и с температурой деструкции ~ 335°С.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, активный разбавитель, отвердитель, вязкость, температура стеклования, температура деструкции.

В настоящее время одними из наиболее востребованных материалов являются теплостойкие полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе эпоксидных олигомеров (ЭО) с рабочей температурой более 200°С. Эпоксидные связующие с высокой теплоустойчивостью (температура стеклования), как правило, имеют высокую вязкость, что ухудшает пропитку армированного волокнистого наполнителя при создании ПКМ. Для снижения вязкости в состав связующего вводят жидкие отвердители, растворители и активные разбавители, однако их введение сопровождается, как правило, снижением температуры стеклования ($T_{ст}$) полимерной матрицы. Таким образом, создание технологичных, теплоустойчивых полимерных связующих является достаточно сложной оптимизационной задачей.

В данной работе исследовали влияние низковязкого активного разбавителя на реокинетические свойства высоковязкого полифункционального ЭО при различных темпера-

турах, а также на температуру стеклования и деструкцию полученных эпоксидных матриц.

В качестве объекта исследования был выбран полифункциональный ЭО (ПЭО) на основе глицидиловых производных многоатомных спиртов, в который вводили активный разбавитель (АР) на основе глицидилового эфира и отвердитель (АрД) – ароматический диамин, использованный для достижения высокой температуры стеклования эпоксидной матрицы. Количество вводимого отвердителя рассчитывали, исходя из равенства эпоксидного и аминного эквивалентов. Для снижения вязкости связующего на основе полифункционального ЭО вводили активный разбавитель в количестве 10, 20, 30, 40 мас. %. При увеличении содержания АР снижается температура стеклования, теплоустойчивость, прочность, модуль упругости и другие характеристики ПКМ [1–7], что требует оптимизационного подхода к решению задачи. Основные характеристики ПЭО и АР приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные характеристики ПЭО и АР

Компонент	Вязкость, Па·с	Содержание, мас. %			
		эпоксидных групп, не менее	летучих веществ, не более	иона хлора, не более	омыляемого хлора, не более
ПЭО	0.48*	19.5	1.0	0.018	1.0
АР	0.03**	24.5	-	0.016	0.7

* значение вязкости при 100°С; ** значение вязкости при 25°С.

Для изучения влияния активного разбавителя и температуры на реокинетические свойства высоковязкого полифункционального ЭО был выбран метод ротационной вискозиметрии. Исследования проводили на вискозиметре Brookfield DV-II+PRO [8, 9] при постоянных скоростях сдвига в температурном

интервале 120–140°С. Выбор температуры обусловлен тем, что при 20°С эпоксидный олигомер и отвердитель представляют собой твердые вещества, которые переходят в жидкое состояние только при 120°С. Температуру стеклования и деструкции эпоксидной матрицы определяли, используя термомеханический анализ

(ТМА), который проводили на приборе ТМА Analyзатор «Q series 400EM» фирмы TA Instruments (США). Для сопоставления данных, полученных по ТМА, температуру деструкции определяли термогравиметрическим анализом (ТГА), используя прибор Simultaneous Thermal Analyzer (STA) 6000 фирмы PerkinElmer (США). Образцы матрицы на основе ПЭО получали отверждением по ступенчатому режиму в интервале температур 100–180°С (для достижения высоких степеней конверсии эпоксидных групп в процессе отверждения).

О начальных стадиях процесса отверждения можно судить по реокинетическим зависимостям – изменению вязкости ЭО во времени при заданной температуре отверждения.

Экспериментальные данные обрабатывали согласно работам [8, 11, 12] и определяли по реокинетическим кривым характерные точки [13–15]: времени начала гелеобразования ($t_{нг}$) и гелеобразования (t_r).

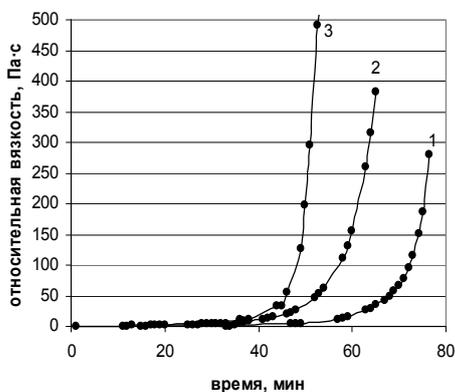


Рис. 1. Зависимость вязкости от времени при отверждении системы: ПЭО + АрД. 1 – 120°С, 2 – 130°С и 3 – 140°С.

На рис. 1 приведены реокинетические кривые относительной вязкости композиции ПЭО + АрД от времени при разных температурах. Значения относительной вязкости ($\eta_{отн}$) рассчитывали как отношение вязкости при i -ом времени к начальной вязкости и строили реокинетические кривые. Повышение температуры приводит к ускорению процесса отверждения и реокинетическая кривая сдвигается в сторону

меньших времен начала гелеобразования с 76 до 53 мин.

Время гелеобразования определяет скорость протекания процесса отверждения и построив зависимость t_r от температуры в координатах уравнения Аррениуса, можно оценить значение энергии активации. Для композиции ПЭО + АрД оно составляет 19 кДж/моль.

Введение АР может привести к изменению закономерностей процесса отверждения системы ПЭО+АрД. На рис. 2 показаны реокинетические кривые отверждения для систем ПЭО+АрД+АР (от 0 до 40 мас. %) при 140°С.

Установлено, что при введении низковязкого АР в связующее на основе полифункционального эпоксидного олигомера реокинетические кривые сдвигаются в сторону увеличения времени $t_{нг}$ и t_r . Введение 10-20 мас. % активного разбавителя практически не оказывает влияния на реакцию отверждения ЭО, что, по-видимому, связано с небольшим уменьшением концентрации функциональных групп при введении АР. Дальнейшее увеличение содержания АР оказывает эффект разбавления, и на первом этапе до $t_{нг}$ скорость реакции отверждения снижается и при 40 мас. % АР $t_{нг}$ и t_r возрастает на ~40-45 % (табл. 2).

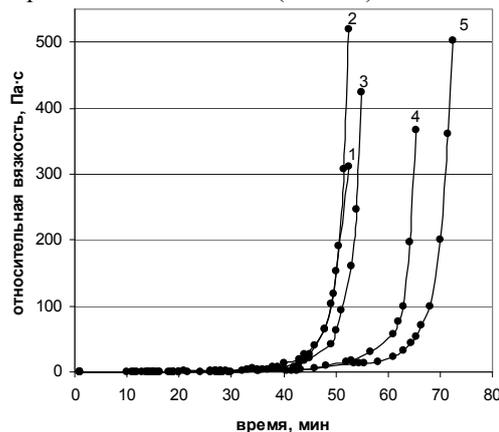


Рис. 2. Зависимость относительной вязкости композиций ПЭО + АрД + АР при 140°С. 1 – ПЭО + АР (0 мас. %); 2 – ПЭО + АР (10 мас. %); 3 – ПЭО + АР (20 мас. %); 4 – ПЭО + АР (30 мас. %) 5 – ПЭО + АР (40 мас. %).

Таблица 2. Характеристики связующего на основе ПЭО + АрД + АР при 140°С

Состав связующего, мас. %		Вязкость, Па·с	$t_{нг}$, мин	t_r , мин	$T_{ст}$, °С,*	$T_{ст макс} (T_d)$, °С	T_d , °С
ЭО	АР						
100	0	0.60	39	53	241	345	360
90	10	0.30	40	54	278	342	348
80	20	0.14	42	57	271	345	338
70	30	0.10	48	65	235	320	334
60	40	0.08	58	76	155	313	337

* термообработка при 180°С.

Введение низковязкого АР позволяет снизить вязкость теплостойкого ПЭО с 0.6 до 0.08 Па·с (табл. 2). Добавление в композицию до 20 мас. % АР практически не влияет на реокинетику отверждения ПЭО. Вязкость связующего при

этом снижается в 4 раза (с 0.6 до 0.14 Па·с), что способствует получению изделия с пористостью менее 2%. При введении низковязкого активного разбавителя в эпоксидное связующее время гелеобразования увеличивается с 53 до 76

мин (при температуре 140°C), и этого вполне достаточно для проведения технологической стадии процесса пропитки волокнистого наполнителя эпоксидным связующим на основе полифункционального ЭО.

Таким образом, эпоксидные связующие на основе композиций ПЭО +АР +АрД обладают низкой вязкостью (до 0.08 Па·с) и достаточным временем отверждения (до 76 мин) для проведения технологической стадии пропитки. При введении активного разбавителя до 20% время гелеобразования практически не меняется, а вязкость связующего снижается до 0.14 Па·с, что позволяет создавать ПКМ с низкой пористостью.

Увеличение молекулярной подвижности при введении АР, с одной стороны, может приводить к снижению температуры стеклования ЭО, а с другой, к ее повышению при встраивании молекул АР в химическую сетку трехмерного отвержденного полимера.

На рис. 3 приведена зависимость температуры стеклования эпоксидной матрицы на основе полифункционального олигомера при отверждении при 180°C от содержания активного разбавителя.



Рис. 3. Зависимость температуры стеклования полимерной матрицы на основе ПЭО+АрД+АР от содержания активного разбавителя.

При введении 10–20 мас.% активного разбавителя температура стеклования полимерной матрицы возрастает с 240 до 270–280°C. Такое повышение $T_{ст}$ при достаточно низких температурах отверждения (не выше 180°C), по-видимому, связано с тем, что ПЭО является полифункциональным олигомером, и при взаимодействии с отвердителем образуется сетка с большим количеством узлов, при этом уменьшается число звеньев в линейных фрагментах цепи. Активный разбавитель содержит эпоксидную группу, благодаря чему он также встраивается в химическую сетку, а наличие двойных связей способных раскрываться под действием высоких температур, может приводить к увеличению размера узлов [16]. Повышение $T_{ст}$ может быть связано с тем, что при формировании трехмерной полимерной сетки, благодаря наличию во фрагментах цепи бензольных ядер, гидроксильных групп и атомов азота, между узлами сетки возможны сильные меж-

молекулярные взаимодействия [17].

Таким образом, в результате взаимодействия ПЭО, АР и АрД образуется трехмерная структура с довольно протяженными линейными фрагментами между узлами, которые связаны не только прочными химическими, но и межмолекулярными связями.

При содержании 30 мас.% АР температура стеклования ПЭО снижается до 235°C.

С увеличением количества активного разбавителя до 40 мас.%, происходит резкое снижение $T_{ст}$ (до 155°C), что, по-видимому, связано с уменьшением концентрации функциональных групп в единице объема при введении АР.

Следует отметить, что при дальнейшем прогреве композиций при 200°C в течение 2–4 часов, температура стеклования остается неизменной, из чего можно сделать вывод, что достигнута максимальная степень конверсии уже при 180°C.

По результатам термомеханического анализа установлена температура деструкции – T_d (табл. 2). В композициях с содержанием активного разбавителя до 20 мас. % T_d практически одинакова и составляет ~ 345°C, при введении 30 и 40 мас. % АР она снижается до 313°C. Для подтверждения полученных данных проведен термогравиметрический анализ. Из табл. 2 видно, что значения температуры деструкции по двум методам имеют примерно тот же порядок (313–360°C). По результатам ТГА значения T_d с введением активного разбавителя снижаются с 360 до 337°C.

Из полученных данных следует, что композиция на основе полифункционального ЭО обладает вязкостью 0.6 Па·с, а введение АР снижает ее до 0.08 Па·с, что гарантирует хорошую пропитку связующим волокнистых наполнителей. Время гелеобразования системы ЭО + отвердитель составляет 53 мин при 140°C, а с активным разбавителем оно увеличивается на 25%, что достаточно для проведения технологической стадии отверждения. При содержании 10–20 мас. % активного разбавителя $T_{ст}$ ПЭО повышается с 240 до 280°C при температуре отверждения 180°C, что является технологическим достижением для создания теплоустойких ПКМ на основе эпоксидных связующих. Следовательно, получение эпоксидных связующих на основе полифункционального ЭО с регулируемыми технологическими и эксплуатационными характеристиками предполагает введение 10–20 мас. % активного разбавителя для снижения вязкости композиции и повышения температуры стеклования.

Таким образом, разработаны новые теплоустойкие технологичные полимерные связующие на основе ПЭО и активного разбавителя с низкой вязкостью и с температурой стеклования не менее 270°C и температурой деструкции ~345°C.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. 232 с
2. Кардашов Д.А., Петров А.П. Полимерные клеи. Создание и применение. – М.: Химия, 1983. 256 с.
3. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. – Киев: Наукова думка, 1990. 200 с.
4. Туисов А.Г., Белоусов А.М. Исследование влияния модификатора эпоксидного связующего для стеклопластиков активным разбавителем ДЭГ-1 // Ползуновский вестник. 2007. № 4. С. 186–190.
5. Morell M., Erber M., Ramis X., Ferrando F., Voit B., Serra A. New epoxy thermosets modified hyperbranched poly (ester-amide) of different molecular weight // European Polymer Journal. 2010. № 46. С. 1498–1509.
6. Белых А.Г., Ситников П.А., Васенева И.Н. Разработка новых эпоксиполимерных композиционных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками // Институт химии 50 Коми НЦ УрО РАН. Ежегодник. 2009. С. 47–50.
7. Herman M.F. Encyclopedia of polymer science and technology. – NY: Wiley, 2004. 827 p.
8. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. – М.: Химия, 1979. 304 с.
9. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения: пер. англ. – СПб.: Профессия, 2007. 560 с.
10. Межиковский С.М., Иржак В.И. Химическая физика отверждения олигомеров. – М.: Наука, 2008. 269 с.
11. Malkin A.Y., Kulichikhin S.G. Rheokinetics: Rheological Transformations in Synthesis and Reactions of Oligomers and Polymers. – John & Sons, Inc., 1998. 326 p.
12. Тараненко Е.В., Кандырин Л.Б. Реологические свойства и реокинетика отверждения модифицированных термореактивных олигомеров // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 1. С. 82–88.
13. Симонов-Емельянов И.Д., Зарубина А.Ю., Трофимов А.Н., Суриков П.В., Щеулова Л.К. Особенности реокинетики процесса отверждения диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок аминным отвердителем // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 3. С. 102–107.
14. Симонов-Емельянов И.Д., Трофимов А.Н., Суриков П.В., Щеулова Л.К. Обобщенные зависимости влияния молекулярных характеристик и гетерогенности структуры эпоксидных олигомеров и их смесей на вязкостные и реокинетические свойства // Пластические массы. 2010. № 11. С.14–20.
15. Пахомов К.С., Зарубина А.Ю., Антипов Ю.В., Симонов-Емельянов И.Д. Влияние модификаторов на реокинетику отверждения хлорсодержащих эпоксидных связующих // Пластические массы. 2012. № 5. С. 19–22.
16. Смирнов Ю.Н., Главина Т.А., Ефремова А.И. Влияние молекулярной подвижности эпоксиаминных сетчатых полимеров на релаксационные и физико-механические свойства // Высокомолек. соед. Сер. А. 2011. Т. 53. С. 32–38.
17. Аскадский А.А., Кондрашенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень. – М.: Научный мир, 1999. 544 с.

THE INFLUENCE OF REACTIVE DILUENT ON REOKINETICS OF HEAT-RESISTANCE BINDERS BASED ON POLYFUNCTIONAL EPOXY RESIN

**A.Yu Zarubina[@], V.S. Kozhevnikov, *A.N. Trofimov,
T.N. Pavlova, I.D. Simonov-Emelyanov

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

**«NPO Stekloplastic», Moscow region, 141551 Russia*

***«Institut Plastmass», Moscow, 111024 Russia*

@ Corresponding author e-mail: zaroubina@yandex.ru

Reokinetic properties of multifunctional epoxy resin at different temperatures with low-viscosity reactive diluents containing glycidyl ether, and the glass transition temperature and the degradation temperature of heat-resistant polymer matrix was investigated. The reactive diluents increase the glass transition temperature at 37°C, reduce the viscosity of 4 times, and the curing time is not changed. It was developed technological polymer binder based on epoxy resin and reactive diluents with low viscosity, and high glass transition temperature (~ 280°C) and degradation temperature ~ 335°C.

Key words: epoxy resin, reactive diluent, hardener, viscosity, glass transition temperature, the degradation temperature.