

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ДИАНОВЫХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ МАРОК НА КИНЕТИКУ УСАДКИ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ

И.Д. Симонов-Емельянов, заведующий кафедрой, Н.В. Апексимов, магистр, А. Н. Трофимов, соискатель, П.В. Суриков, доцент, А.К.Хомяков, старший научный сотрудник

кафедры Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: plastmassy@mitht.ru

В работе исследовано влияние молекулярной массы на кинетику усадки при отверждении эпоксидных олигомеров промышленных марок. Показано, что конечная усадка эпоксидных олигомеров практически не зависит от их молекулярных характеристик. Впервые определены значения усадки на разных стадиях процесса гелеобразования эпоксидных олигомеров с различной молекулярной массой. Установлено, что эпоксидные олигомеры и их смеси с низкой молекулярной массой имеют наиболее высокое значение усадки к моменту начала гелеобразования.

Influence of molecular characteristics on the kinetics of contraction of epoxy oligomers and their mixes upon solidification was investigated. The generalised dependences of the volume shrinkage of epoxy oligomers and their mixes on average MW at the time of gelation beginning and gel time were obtained.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, отвердитель, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, объемная усадка, кинетика, гелеобразование.

Key words: epoxy resins, hardener, molecular weight, volume contraction, kinetics, volume shrinkage.

Полимерные материалы на основе эпоксидных смол отличаются уникальным комплексом свойств. Они дешевы, обладают хорошими технологическими свойствами, высокой адгезией ко многим материалам, небольшой усадкой, хорошими электроизоляционными свойствами, химической стойкостью, высокой прочностью и малой ползучестью под нагрузкой.

Диановые эпоксидные олигомеры (ЭО) являются наиболее распространенными среди эпоксидных смол, их производство составляет более 70% от общего выпуска.

Важным показателем ЭО является химическая объемная усадка, которая происходит при отверждении в результате взаимодействия активных функциональных групп ЭО и отвердителя и формирования трехмерной пространственной структуры полимера.

Усадка при отверждении ЭО связана с завершением процесса формирования трехмерной структуры и влияет на стабильность размеров и физико-механические свойства полимерных материалов и изделий, а также на остаточные (внутренние) напряжения, возникающие при ограничении деформации полимера. Она связана с изменением свободного объема, плотностью упаковки и макромолекулярной подвижностью. Как правило, в технологии переработки ПКМ стараются уменьшить усадку при отверждении ЭО.

По результатам работ [1–3] объемная усадка ЭО составляет ~ 5 об. %, однако, данных о кинетике усадки при отверждении явно недостаточно. Практически отсутствуют данные о влиянии молекулярной массы, ММР, структурной неоднородности ЭО на кинетику и

конечную усадку. Ранее в работе [4] были изучены реокинетические зависимости отверждения ЭО и установлены характерные времена процесса гелеобразования при формировании трехмерной структуры полимера. Представляло интерес установить связь между реокинетическими параметрами и кинетическими параметрами усадки при отверждении и формировании трехмерных структур ЭО с разными молекулярными массами.

В настоящей работе приведены данные о кинетике усадки и конечной усадке диановых ЭО с разными молекулярными характеристиками.

В качестве объектов исследования использовали выпускаемые отечественной промышленностью ЭО марок ЭД-20, ЭД-16 и ЭД-8 (ГОСТ 10587-84), а также импортные образцы марок DER-330 и DER-332 (фирма Dow Chemical). Выбор марок ЭО обусловлен их существенным различием по ММ_{ср}, ММР и содержанию 1-ой фракции в фракционном составе ЭО. Данные по молекулярным характеристикам ЭО промышленных марок приведены в работах [5, 6]. В качестве отвердителя ЭО использовали выпускаемый промышленностью жидкий алифатический отвердитель аминного типа – триэтилентетрамин (ТЭТА) (фирма Dow Chemical), содержащий две первичные и две вторичные аминогруппы, что обуславливает формирование при отверждении ЭО трехмерной пространственной структуры. Количество вводимого отвердителя рассчитывали, исходя из равенства эпоксидного и аминного эквивалентов.

Кинетику объемной усадки в ходе отверждения ЭО исследовали методом дилатометрии 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 определяли при следующем ступенчатом режиме отверждения ЭО: 1-ая стадия – при 25°C в течение 24 часов (усадка – Y_{25}); 2-ая стадия – при 50°C в течение 6 часов (Y_{50}) и 3-я стадия – при 80°C в течение 4 часов (конечная усадка – Y_K). Все стадии процесса отверждения проводили в изотермическом режиме. Значения усадки ЭО фиксировали также при разных временах гелеобразования (при $t_{нг} - Y_{нг}$ и $t_r - Y_r$), полученных из работы [4]. Для высоковязкого ЭО марки ЭД-16 и твердого ЭД-8 кинетические кривые отверждения при 25°C получить не удастся, и поэтому исследовали усадки их смесей с низковязким ЭО марки DER-330.

В работе изучали плотность и температуру стеклования образцов полимеров, полученных на разных стадиях процесса отверждения (при 25, 50 и 80°C). Температуру стеклования ($T_{ст}$) отвержденных ЭО определяли термомеханическим методом на приборе УИП-70. Плотность (ρ) исходных жидких ЭО и отвердителя находили пикнометрическим методом, а отвержденных образцов – методом гидростатического взвешивания (после отверждения при 25 – ρ_{25} , 50 – ρ_{50} и 80°C – ρ_K).

На рис. 1 и 2 приведены кинетические кривые объемной усадки ЭО промышленных марок DER-332 и ЭД-20, которые различаются по MM_{cp} – 340 и 403, числом фракций – 1 и 3 и содержанием 1-ой низкомолекулярной фракции – 99.1 и 81 масс. %, соответственно. На кривой стрелкой указано время гелеобразования, полученное из работы [4].

Аналогичные кинетические кривые усадки были получены для всех изученных ЭО и их смесей.

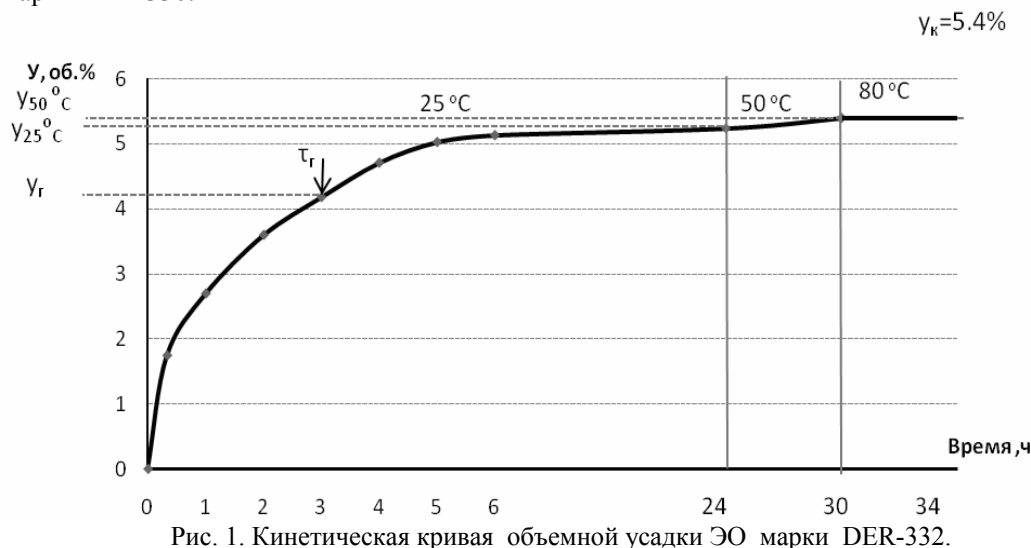


Рис. 1. Кинетическая кривая объемной усадки ЭО марки DER-332.

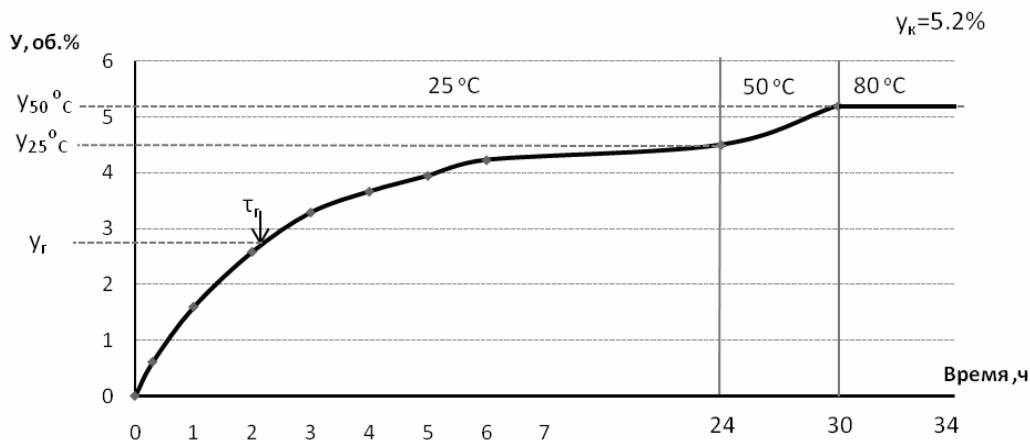


Рис. 2. Кинетическая кривая объемной усадки ЭО марки ЭД-20.

Как видно из рис. 1 и 2 зависимости носят нелинейный характер, а основная усадка проходит за первые 6 часов отверждения (78 – 94 об. %).

Начальный участок (до 6 часов), хорошо описывается экспоненциальной зависимостью и в ее координатах может быть линеаризован. Конс-

танта k_y , полученная по этим зависимостям, почти не зависит от эпоксидного числа и составляет приблизительно $6.5 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Исключение составляет ЭО марки DER-332, который является практически чистым диглицидиловым эфиром бисфенола А (ДГЭБА) ($k_y = 8.8 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$).

Кинетика усадки ЭО на первых стадиях отверждения (до точки гелеобразования) хорошо коррелирует с данными по кинетике расхода функциональных групп при прохождении химических реакций [2].

Отверждение ЭО при 25°C в течение 24 часов практически приводит к завершению процесса усадки. Доля Y_{25} в общей конечной усадке достигает 86 - 96%. Величина усадки Y_{25} зависит от молекулярной массы ЭО и чем меньше $MM_{\text{ср}}$, тем больше усадка.

Небольшой вклад в конечную усадку (не более 10-15%) наблюдается при прогреве композиций при 50°C в течение 6 часов (Y_{50}), а при дальнейшей термообработке при 80°C

усадка практически не изменяется (табл. 1).

Следует отметить, что более высокие значения конечной усадки (5.4 об. %) и плотности (1.185 г/см^3) были получены для образцов ЭО с наименьшей молекулярной массой и наибольшим содержанием 1-ой низкомолекулярной фракции – для ЭО марки DER-332.

Однако молекулярные характеристики ЭО практически слабо влияют на конечную усадку при отверждении, которая находится в пределах от 5.0 до 5.4% для всех изученных систем. Таким образом, конечная усадка для всех систем находится в пределах 10%-ой ошибки и составляет $\sim 5.2 \pm 0.2$ об. %.

На основании полученных результатов можно предположить, что молекулярная масса ЭО является существенным фактором, который определяет кинетику и величину усадки и, соответственно, плотность полученного полимера только на начальных стадиях процесса отверждения (до гелеобразования).

Таблица 1. Усадка ЭО и их смесей в процессе отверждения.

Состав ЭО и их смесей, масс. %					$MM_{\text{ср}}$	η при 20°C, Па·с	Время, мин.		Усадка, %		Y_{25} , %		Y_{50} , %	$Y_{\text{к}}$ %
DER-332	DER-330	ЭД-20	ЭД-16	ЭД-8			$t_{\text{нг}}$	$t_{\text{г}}$	$Y_{\text{нг}}$	$Y_{\text{г}}$	за 6ч	за 24ч		
100	-	-	-	-	346	9	125/101	230/186	3.2 (59%)	4.3 (79%)	5.1 (94%)	5.2 (96%)	5.4 (100%)	5.4
-	100	-	-	-	364	11	65/53	120/97	2.1 (39%)	3.2 (60%)	4.4 (85%)	4.8 (91%)	5.3 (100%)	5.3
-	-	100	-	-	403	20	34/28	90/73	1.1 (21%)	2.3 (44%)	4.3 (83%)	4.6 (88%)	5.2 (100%)	5.2
-	60	-	40	-	476	65	31/26	80/59	0.9 (17%)	2.0 (39%)	4.3 (85%)	4.5 (88%)	5.1 (100%)	5.2
-	70	-	-	30	632	287	22/18	60/48	0.7 (14%)	1.8 (35%)	4 (78%)	4.4 (86%)	5.1 (100%)	5.1

Примечание: Время при 20/25°C; в скобках указана доля усадки (в %) от $Y_{\text{к}}$.

Установлено, что прогрев образцов при 80°C практически не оказывает влияния на усадку, но приводит к повышению температуры стеклования, что связано с прохождением физико-химических процессов по совершенствованию пространственной структуры полимера (табл. 2). Однако в указанных условиях не были достигнуты значения максимальной температуры стеклования ЭО систем.

После точки гелеобразования реакция отверждения ЭО контролируется диффузионными процессами и не описывается кинетическими уравнениями реакции отверждения [2]. В этом случае полнота (степень) и время отверждения ЭО хорошо контролируются по изменению диэлектрической проницаемости (молекулярной и групповой подвижности) в процессе отверждения [2].

Таблица 2. Температуры стеклования ЭО и их смесей.

Конечная температура отверждения, °C	Температура стеклования ЭО и их смесей, °C				
	DER-332	DER-330	ЭД-20	DER-330(60) + ЭД-16 (40 масс. %)	DER-330(75) + ЭД-16 (25 масс. %)
25	70	60	50	55	63
50	77	80	75	75	85
80	88	90	85	95	98
120	100	103	98	102	105

Важным технологическим параметром полимерных связующих на основе ЭО является «время жизни», в пределах которого возможна переработка ПКМ. Этот параметр характеризуется временем начала гелеобразования ($t_{нг}$). При значениях времени, превышающих время гелеобразования (t_g), композиция полностью теряет текучесть и перерабатываемость. Значения времен $t_{нг}$ и t_g были определены в работе [4].

В табл. 1 приведены усадки ЭО и их смесей при времени $t_{нг}$ и t_g . Обобщенные зависимости $Y_{нг}$ и Y_g от $MM_{ср}$ ЭО представлены на рис. 3.

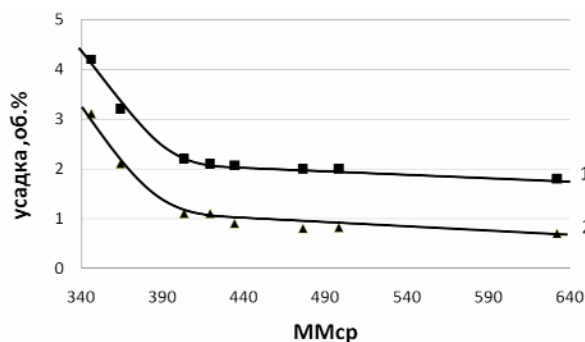


Рис. 3. Зависимость объемной усадки для ЭО и их смесей от $MM_{ср}$ (1 – Y_g ; 2 – $Y_{нг}$).

На данных кривых можно выделить два участка: первый участок, где усадки изменяются с большой скоростью от $MM_{ср}$ (от 340 до 420 г/моль) и второй участок, на котором усадки практически не зависят от $MM_{ср}$ (от 420 до 630 г/моль).

Зависимости $Y_{нг}$ и Y_g от $MM_{ср}$ симбатны относительно друг друга, что позволяет судить о едином механизме отверждения ЭО на начальных стадиях процесса, и имеют нелинейный характер. При молекулярных массах более 400 эти усадки практически не изменяются с ростом $MM_{ср}$ до 630 и более. Наибольшие усадки наблюдаются при $MM_{ср}$ равной 340 для ЭО марки DER-332. При увеличении $MM_{ср}$ от 340 до 400 усадки – $Y_{нг}$ и Y_g снижаются в 2-3 раза. Однако, уменьшение усадки в точке геле-

образования (Y_g) и, соответственно, ее доли в общей усадке могут привести к росту остаточных напряжений в отвержденном материале. В технологии переработки полимерных связующих на основе ЭО и ПКМ, наоборот, следует повышать долю усадки при t_g (Y_g), тогда уровень остаточных напряжений будет снижаться вследствие быстрой релаксации, благодаря высокой молекулярной подвижности до точки гелеобразования. Последующие небольшие усадки после точки гелеобразования не смогут резко увеличить остаточные напряжения в структуре отвержденного полимера. При низких молекулярных массах ЭО – от 340 до 360 (марки DER-332 и DER-330) достигаются максимальные относительные усадки при t_g – $Y_g \approx 65-79$ об. % от Y_k . Так как большая часть усадки проходит до точки гелеобразования, где система теряет подвижность, можно предположить, что это приведет к снижению остаточных напряжений при отверждении связующих на основе ЭО марки DER-332 и DER-330.

Обобщенные зависимости (рис. 3) усадки на начальных стадиях процесса отверждения (до гелеобразования) от $MM_{ср}$ и данные работы [4] по реокинетике ЭО позволяют прогнозировать технологические параметры процессов переработки для ЭО с различными молекулярными характеристиками и их смесей.

Таким образом, в работе получены данные о влиянии молекулярной массы на кинетику усадки при отверждении ЭО промышленных марок. Показано, что конечная усадка ЭО практически не зависит от их молекулярных характеристик. Впервые получены обобщенные зависимости усадки при $t_{нг}$ и t_g от молекулярной массы ЭО. Установлено, что ЭО и их смеси с низкой молекулярной массой (до 360) имеют наиболее высокие значения усадки к моменту начала гелеобразования (до 79 % от конечной усадки), что позволяет получать ПКМ с низким уровнем остаточных напряжений и высокими физико-механическими характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Межиковский С.М. Физикохимия реакционноспособных олигомеров. – М.: Наука, 1998. 470 с.
2. Межиковский С.М., Иржак В.И. Химическая физика отверждения олигомеров. – М.: Наука, 2008. 269 с.
3. Бабаевский П.Г. Отверждающиеся олигомер – олигомерные и олигомер-полимерные композиции // Пластические массы. 1981. № 4. С. 37–41.
4. Симонов-Емельянов И.Д., Суриков П.В., Зарубина А.Ю., Щеулова Л.К., Трофимов А.Н. Обобщенные зависимости влияния молекулярных характеристик и гетерогенности структуры эпоксидных олигомеров и их смесей на вязкостные и реокинетические свойства // Пластические массы. 2010. № 9. С. 3–7.
5. Суриков П.В., Трофимов А.Н., Кохан Е.И., Щеулова Л.К., Симонов-Емельянов И.Д. Влияние молекулярной массы и молекулярно-массового распределения на реологические свойства эпоксидных олигомеров // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 5. С. 87–90.
6. Суриков П.В., Трофимов А.Н., Кохан Е.И., Симонов-Емельянов И.Д., Щеулова Л.К., Кандырин Л.Б. Влияние молекулярных характеристик эпоксидных олигомеров и их смесей на реологические свойства // Пластические массы. 2009. № 9. С. 3–6.