

УДК 678.067.5

ОСОБЕННОСТИ РЕОКИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ДИАНОВЫХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ МАРОК АМИННЫМ ОТВЕРДИТЕЛЕМ.

И.Д. Симонов-Емельянов, заведующий кафедрой, А.Ю. Зарубина, магистр,

А.Н. Трофимов, соискатель, П.В. Суриков, доцент,

Л.К. Щеулова, старший научный сотрудник

кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: zaroubina@yandex.ru

Исследовано влияние молекулярной массы, молекулярно-массового распределения, гетерогенности и содержания низкомолекулярной фракции на реокинетику эпоксидных олигомеров: DER-332, DER-330, ЭД-20, ЭД-16, отверждаемых отвердителем аминного типа - триэтилентетрамином (ТЭТА). Установлены три характерные стадии отверждения эпоксидных олигомеров, которые определяются их молекулярными характеристиками.

The influence of molecular weight, molecular mass distribution, heterogeneity and low-molecular fraction content on the rheokinetics of epoxy resins DER-332, DER-330, ED-20, ED-16 cured with an amine-type hardener triethylenetetraamine was studied. Three characteristic stages of the epoxy oligomers curing were determined. The stages depend on the molecular characteristics of the oligomers.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, отвердитель, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, фракционный состав, кинетика отверждения эпоксидных олигомеров.

Key words: epoxy resins, hardener, molecular weight, molecular mass distribution, fractional composition, kinetics of curing of epoxy oligomers.

Эпоксидные олигомеры дианового ряда (ЭО), выпускаемые отечественной и зарубежной промышленностью, широко используются в качестве связующих для полимерных композиционных материалов (ПКМ) различного назначения: армированных пластиков, клеев, замазок, покрытий и др.

Известно, что промышленные марки ЭО являются полидисперсными веществами с разным молекулярно-массовым распределением и средней молекулярной массой [1]. Назначение ЭО может быть разным, и при этом они должны обладать соответствующим комплексом требуемых технологических и эксплуатационных свойств. Это достигается получением марочного ассортимента ЭО с заданными молекулярными характеристиками – средней молекулярной массой (MM_{cp}) и молекулярно-массовым распределением (ММР) [2]. Таким образом, прослеживается связь молекулярных характеристик со свойствами ЭО промышленных марок.

В работе [3] показано, что для описания ММР эпоксидных олигомеров, получаемых при промышленном синтезе, можно использовать распределение Флори, что позволяет рассчитывать молекулярные характеристики выпускаемых марок ЭО.

Нами впервые разработана методика расчета молекулярных характеристик (MM_{cp} , ММР) для смесей эпоксидных олигомеров любых составов и сочетаний с использованием данных для исходных промышленных марок ЭО [4]. В работе [4] экспериментально уста-

новлено, что технологические характеристики (вязкость, смачивание, адсорбция) промышленных марок ЭО и их смесей определяются средней молекулярной массой и содержанием низкомолекулярной фракции с $n = 0$ (1-ой фракции) дианового эпоксидного олигомера. Впервые получены корреляционные обобщенные зависимости, связывающие вязкость с MM_{cp} и содержанием 1-ой фракции для ЭО марок DER-330 и DER-332 (фирма Dow Chemical) и ЭД-20, ЭД-22, ЭД-16 и ЭД-8 и смесей любого состава и сочетания во всем возможном диапазоне молекулярных масс и содержания 1-ой фракции.

При формовании изделий из ПКМ на основе ЭО происходят процессы отверждения и формирования трехмерной сетчатой структуры в присутствии отвердителей разной природы. Исследование реокинетики (изменение вязкости во времени при прохождении химической реакции между ЭО и отвердителем), как показано в работе [5], позволяет находить характерные области и времена различных этапов образования трехмерной структуры при отверждении ЭО и, соответственно, определять технологические параметры для разных процессов переработки.

Формирование трехмерной структуры при отверждении ЭО достаточно сложный многостадийный процесс [6]. О начальных стадиях можно судить с достаточной достоверностью по изменению вязкости во времени при заданной температуре отверждения.

Для исследования влияния температурно-временных параметров на процесс отверждения

разных промышленных марок ЭО был выбран реологический метод. В качестве объекта использовали выпускаемые отечественной промышленностью эпоксидные олигомеры марок ЭД-20 и ЭД-16 (ГОСТ 10587-84), а также импортные образцы марок DER-330 и DER-332 (фирма Dow Chemical). Выбор марок ЭО обусловлен их различием по MM_{cp} , ММР и содержанию 1-ой фракции в фракционном составе ЭО.

Данные по молекулярным характеристикам ЭО приведены в работе [1], а по содержанию ассоциатов (начальная гетерогенность структуры ЭО) взяты из работы В. Г. Хозина [7].

В качестве отвердителя ЭО использовали выпускаемый в промышленности жидкий отвердитель аминного типа – триэтилен-тетрамин (ТЭТА) (фирма Dow Chemical), в котором содержится четыре аминных группы (4-х функциональный отвердитель), что способствует формированию в процессе отверждения ЭО трехмерной пространственной структуры. Количество вводимого отвердителя рассчитывали, исходя из равенства эпоксидного и аминного эквивалентов.

Реокинетические кривые отверждения ЭО получали из данных по изменению вязкости при температурах 20, 30, и 40°C во времени, которые определяли на вискозиметре «Брукфильд» [8]. Рассчитывали значения относительной вязкости ($\eta_{отн}$), как отношение вязкости при i -ом времени к начальной и строили реокинетические кривые.

На рис. 1 приведены реокинетические зависимости, полученные для исследованных систем при температуре 20°C и 30°C.

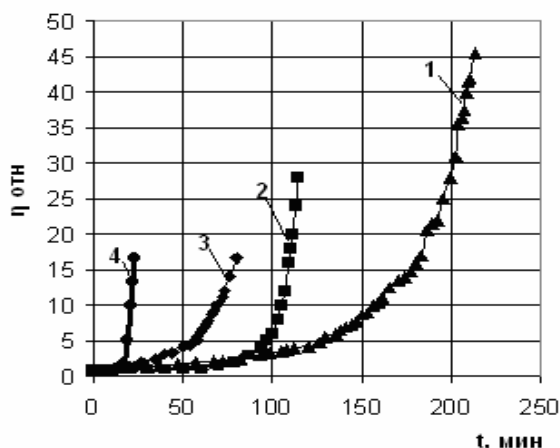


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости реакционных систем DER-332 + ТЭТА (1); DER-330 + ТЭТА (2); ЭД-20 + ТЭТА (3) при 20°C и ЭД-16+ТЭТА (4) при 30°C от времени отверждения.

Вид реокинетических кривых для систем ЭО+ТЭТА с разными MM_{cp} , ММР и содержанием 1-ой фракции практически одинаков, имеет характерную форму и аналогичен

зависимостям, приведенным в работе [9]. Из кривых видно, что до определенного значения времени относительная вязкость практически не изменяется, а затем возрастает во времени.

Зависимости, полученные при 30°C и 40°C, практически аналогичны, однако уменьшается время, на котором значение относительной вязкости постоянно и наблюдается более интенсивное нарастание вязкости во времени. Характер наблюдаемых изменений можно объяснить увеличением скорости реакции отверждения с повышением температуры. Кроме того, реакция отверждения ЭО аминами является экзотермической, что, возможно, вносит дополнительный вклад в разогрев системы и повышение температуры.

Представляло интерес по полученным реокинетическим кривым определить характерные точки, определяющие временные параметры начальных стадий процесса отверждения ЭО. Ранее в работах [9, 10] были предложены разные подходы к решению этой задачи, заключающиеся в различной обработке экспериментальных данных по реокинетике отверждения ЭО.

Нами с этой целью были построены реокинетические зависимости в координатах: относительная вязкость ($\eta_{отн}$) – время процесса отверждения (t) (рис. 2) и величина обратная значению относительной вязкости ($1/\eta_{отн}$) – время процесса отверждения (рис. 3).

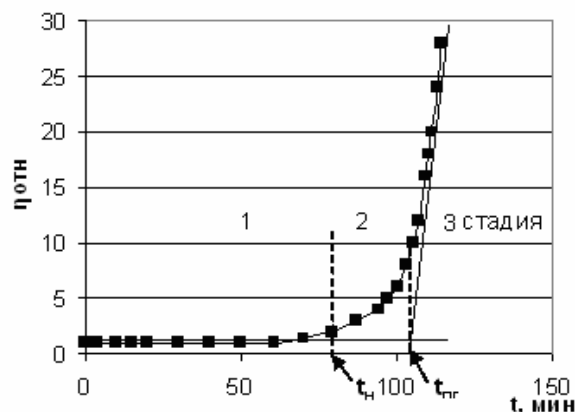


Рис. 2. Зависимость относительной вязкости реакционной системы DER-330 + ТЭТА при 20°C от времени отверждения.

Так по зависимостям, представленным на рис. 2 и 3, можно определить наличие трех характерных участков (стадий) на реокинетических кривых: 1-стадия характеризуется практически линейным участком, на котором вязкость системы меняется не существенно во времени до точки $t_{нг}$ (точки – время начала гелеобразования); 2-ая стадия – переходная область от точки $t_{нг}$, от которой наблюдается постепенное нарастание вязкости во времени до точки $t_{пр}$ и 3-я стадия, соответствующая резкому нарастанию вязкости во времени от точки $t_{пр}$ до

точки t_r (точки гелеобразования – потери текучести). Точка перехода 2-ой стадии в 3-ю – $t_{пр}$ находится между точками $t_{пр}$ и t_r . (рис. 2).

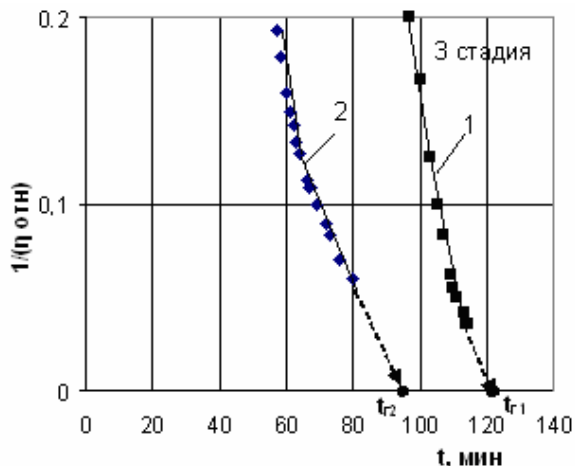


Рис. 3. Зависимость $1/\eta_{отн}$ от времени отверждения для систем DER – 330 + ТЭТА (1) и ЭД – 20 + ТЭТА (2) при 20°C.

Начальный участок кривой до $t_{пр}$ (почти горизонтальный) вероятно обусловлен, как отмечено в работах [7, 9] тем, что на 1-ой стадии до начала формирования пространственной трехмерной структуры (до точки $t_{пр}$), т.е. в начальной стадии процесса отверждения ЭО аминами, в основном идут химические реакции, сопровождающиеся линейным ростом молекулярной цепи с увеличением $MM_{ср}$ до значения $MM \sim 1000$ равной длине кинетического сегмента для диановых ЭО.

Характерную переходную точку гелеобразования ($t_{пр}$) можно получить пересечением экстраполяционных прямых, построенных для начального практически горизонтального участка 1 и участка 3, где наблюдается значительное увеличение вязкости (рис. 2). Для ЭО марок DER-330 ($MM_{ср} = 364$) и ЭД-20 ($MM_{ср} = 402$) с содержанием низкомолекулярной 1-ой фракции с $n = 0$ равным 92 и 81 масс. %, соответственно, $t_{пр}$ зависит от температуры и при 20°C достигает 103 и 61 минут.

При 30°C $t_{пр}$ для более высокомолекулярных марок ЭД-20 ($MM_{ср} = 402$) и ЭД -16 ($MM_{ср} = 635$) уменьшается и составляет – 24 и 15 мин, соответственно, по сравнению с низкомолекулярными DER-332 и DER-330 – 89 и 57 мин.

Получаемое при этом значение $t_{пр}$ близко по величине к значению времени, при котором наблюдается изменение зависимости вязкости от времени согласно данным работ [9, 10] от линейной к степенной с показателем степени, аналогичным показателю степени $\alpha=3.4$ в уравнении $\eta = K \cdot M^\alpha$.

Характерно, что чем больше начальная молекулярная масса ЭО (содержание фракций с $n > 1$) и меньше содержание 1-ой низкомолекулярной фракции с $n = 0$, тем меньше

время $t_{пр}$, что подтверждается данными по реокинетике для исследованных систем ЭО+ТЭТА с разной начальной $MM_{ср}$.

На 2-ой переходной стадии согласно схеме, предложенной в работе А. А. Берлиным [11], вероятно, начинают образовываться разветвленные молекулы с подвешенными связями. Такие разветвленные реакционноспособные структуры названы β -полимерами. В предгелевый период линейные и разветвленные β -полимеры растворяются в реакционной среде или в растворителях, что указывает на отсутствие пространственной трехмерной структуры в отверждаемых эпоксидных полимерах. Системы обладают достаточно высокой вязкостью, характерной для этой стадии, и растворимостью.

Значение времени гелеобразования t_r можно определить экстраполяцией зависимости величины обратной значению относительной вязкости ($1/\eta_{отн}$) от времени к нулю, т.е. бесконечно большому значению относительной вязкости, при котором прекращается течение (рис. 3).

Следует отметить, что скорость формирования пространственной сетки (угол наклона кривых на рис. 3) также зависит от молекулярных характеристик ЭО и несколько возрастает с увеличением $MM_{ср}$ и содержания 1-ой фракции. Это означает, что при приближении к точке гелеобразования, в момент интенсивного нарастания вязкости, процесс отверждения ЭО имеет общий механизм, однако исходные молекулярная структура и начальная гетерогенность структуры еще продолжают оказывать свое влияние на формирование трехмерной структуры полимера.

Непрерывная трехмерная в объеме структура эпоксидного полимера начинает формирование согласно теории упаковок при содержании 25 – 34 об. % данной фазы для кубической упаковки и заканчивает при 65 об.%. При этом система перестает течь (достигается точка т.н. гелеобразования – 3-я стадия), однако процесс отверждения на этом не заканчивается и формирование полностью отвержденной системы (4-стадия после точки гелеобразования) продолжается еще достаточно длительное время, практически до содержания трехмерной сшитой структуры (фазы) равной 90-98 об. %. С образованием высоковязкой трехмерной пространственной сетки процесс отверждения резко замедляется и переходит в диффузионную область, что хорошо подтверждается данными по молекулярной подвижности, определяемой диэлектрическими методами или релаксационной спектроскопии в процессе отверждения олигомерных систем [7]. Все стадии процесса отверждения ЭО характеризуются своим временем, однако только начальные стадии (1-3 стадии) зависят от молекулярных характеристик

и структурной неоднородности исходных ЭО. По изменению вязкости (реологическим методом) можно получить важную информацию о кинетике и особенностях структурообразования только на начальных стадиях процесса (1-3 стадии) отверждения ЭО.

Поскольку значения $t_{пр}$ определяются скоростью процесса отверждения ЭО, то можно, построив зависимости $t_{пр}$ от температуры в координатах уравнения Аррениуса, оценить значения энергии активации. В табл. 1 приведены значения энергии активации, рассчитанные из реокинетических зависимостей. Как видно, значения энергии активации для разных ЭО практически одинаковы и определяется, в основном, их химической природой и практически не

зависят от начальных молекулярных характеристик ЭО.

Значения величин энергий активации позволяет оценить время $t_{пр}$ при разных температурах, которое является важным технологическим параметром процесса переработки ЭО.

Необходимо также отметить, что повышение температуры приводит к уменьшению времени достижения $t_{пр}$. Увеличение $MM_{ср}$ и, соответственно, уменьшение содержания 1-ой фракции в ЭО приводит к снижению $t_{пр}$.

Анализ полученных зависимостей вязкости от времени отверждения (реокинетических кривых) был бы не полным без учета влияния на этот процесс структурной неоднородности гетерогенности исходных ЭО.

Таблица 1. Молекулярные характеристики ЭО и характеристики процесса отверждения.

Эпоксидный олигомер, марка	$MM_{ср}$	Содержание 1-ой фракции, масс. д.	$t_{пр}$ (мин) при температурах, °С			Энергия активации, кДж/моль
			20	30	40	
DER-332	346	0.99	175	89	35	61
DER-330	364	0.92	103	57	25	54
ЭД-20	402	0.81	61	24	15	56
ЭД-16	635	0.43	-	15	-	-

В работе В. Г. Хозина [7] приведены данные о наличии в промышленных ЭО при комнатных температурах организованных структур из ассоциатов. Установлено, что их содержание зависит от средней молекулярной массы ЭО. Причем существенный рост количества ассоциатов от 10 до 80 об. % наблюдается с увеличением $MM_{ср}$ от 360 до 900, а затем их количество практически не изменяется. Объемная доля ассоциатов в каждом конкретном ЭО будет зависеть от $MM_{ср}$, содержания и количества высокомолекулярных фракций с $n \geq 1$. Так для ЭД-16 ($MM_{ср} = 635$) и ЭД-8 ($MM_{ср} = 1203$) доля ассоциатов равна 25 и 70 об. %, а для DER-332 ($MM_{ср} = 346$) и DER-330 ($MM_{ср} = 364$) соответственно – 0 и 10 об. %. Возможно также, что ассоциаты представляют собой нерастворимые в низкомолекулярных фракциях (с $n = 0$) при 20°C образования из высокомолекулярных фракций ЭО (с $n > 1$), так как растворимость существенно снижается при возрастании MM .

Как показано в работах [6, 11], наличие организованных структурных неоднородностей в исходных олигомерах (ассоциаты и сиботаксисы) с кинетической точки зрения выгодны для прохождения химической реакции. Начальная скорость химической реакции для организованных структур выше, чем для неорганизованных, так как локальная концентрация функциональных групп в агрегатах выше, чем усредненная по объему.

На реокинетику отверждения ЭО оказывает влияние не только их молекулярные характеристики, но и исходная гетерогенная струк-

тура олигомера. Гетерогенная ассоциативная структура ЭО при повышении температуры согласно данным работы [7] разрушается, что должно сказаться на реокинетике и формировании пространственной структуры на 1-3 стадии процесса ЭО. Увеличение содержания ассоциатов с ростом $MM_{ср}$ ЭО должно привести к снижению $t_{пр}$, т.е. к ускорению процесса отверждения.

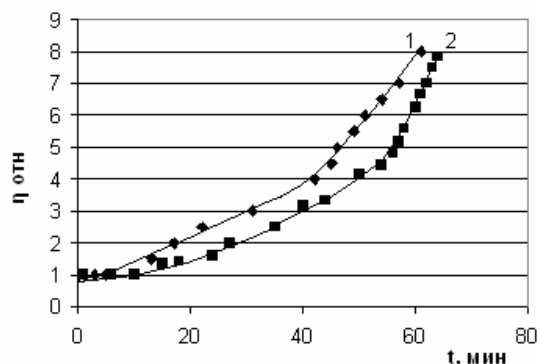


Рис. 4. Зависимость относительной вязкости от времени отверждения ЭД-20+ГЭТА без предварительного нагрева (1) и с нагревом (2) при 120°C в течение 3 часов.

На рис. 4 показаны реокинетические кривые отверждения ЭО, полученные для ЭД-20+ГЭТА без предварительного прогрева и с прогревом системы при 120°C в течение 3 часов с последующим охлаждением. Температура прогрева выбрана из условия разрушения всех агрегатов в ЭО с заданными молекулярными характеристиками. Как видно из полученных данных

(рис. 4), разрушение начальной гетерогенной структуры в ЭД-20 приводит к увеличению продолжительности 1-ой стадии процесса отверждения и времени $t_{пр}$ с 42 до 61 минут и смещению кривой в область больших времен, что полностью подтверждает данные работы [7].

Представляло интерес привести обобщенные данные о влиянии начальной гетерогенности (содержание ассоциатов) ЭО с различными молекулярными характеристиками на их реокинетические зависимости, начальные стадии процесса отверждения и характерные времена.

На рис. 5 впервые в обобщенном виде представлены данные о влиянии начальной гетерогенности (содержания ассоциатов) ЭО на время $t_{пр}$ и t_r .

Впервые для ЭО по данным реокинетики показано, что наличие ассоциатов в начальной структуре ЭО существенно влияет на начальные стадии процесса отверждения. Причем, чем больше количество ассоциатов, тем быстрее идет процесс организации трехмерной пространственной структуры при отверждении ЭО аминами. Так для низкомолекулярных ЭО (DER-332 - $MM_{cp} = 346$ и DER-330 - $MM_{cp} = 364$) с малым количеством ассоциатов (от 0 до 10 об. %) время $t_{пр}$ и t_r достигает значений 100 – 230 минут и затем оно снижается до содержания ассоциатов равным 30-35 об. % до 50 мин и далее практически не изменяется с ростом содержания ассоциатов до 65 об.%. Такое поведение ЭО служит прямым доказательством теории упаковок, когда при 35 об. % в объеме начинается формирование квазинепрерывная в трех направлениях структура из ассоциатов и дальнейшее их увеличение до 65 об. % только совершенствует уже сформированную структуру.

Квазинепрерывная в объеме структура из ассоциатов способствует более быстрому формированию трехмерной пространственной сетки при отверждении ЭО аминами, причем химические связи могут возникать как внутри ассоциатов, так и между отдельными ассоциатами в системе, создавая каркасную достаточно прочную структуру.

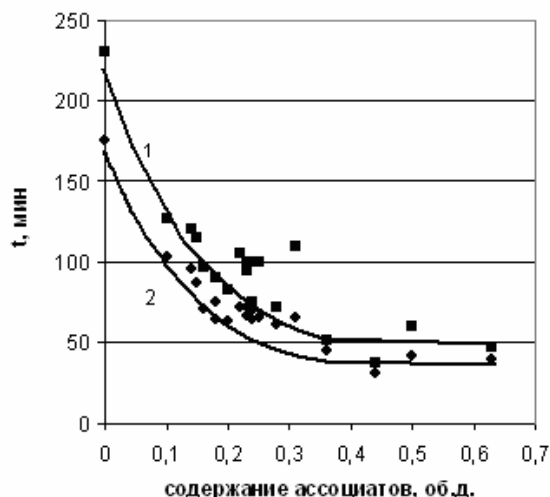


Рис. 5. Зависимость $t_{пр}$ (1) и t_r (2) от содержания ассоциатов в ЭО с разными молекулярными характеристиками.

Данные по характерным временам отверждения – $t_{пр}$ и t_r и о влиянии на них молекулярных характеристик и гетерогенности исходных ЭО приведены в табл. 2.

К сожалению, по полученным данным пока не удастся разделить влияние молекулярных характеристик ЭО и содержания в них ассоциатов на реокинетку и временные параметры процесса отверждения.

Таблица 2. Молекулярные характеристики, гетерогенность начальной структуры ЭО и характеристические времена их отверждения.

Эпоксидный олигомер, марка	MM_{cp}	Содержание 1-ой фракции, масс. д.	Содержание ассоциатов [7], об. д.	Среднее число молекул в ассоциате [7]	Время разных стадий отверждения ЭО при 20°C	
					$t_{пр}$, мин	t_r , мин
DER-332	346	0.99	-	-	175	230
DER-330	364	0.92	0.1	-	103	120
ЭД-20	402	0.81	0.17	$7.3 \cdot 10^3$	61	95
ЭД-16	635	0.43	0.51	$5.8 \cdot 10^3$	(17)	(23)

Примечание – в скобках приведены значения характеристик при 30°C.

Таким образом, проведенные исследования позволили по реокинетическим кривым определить временные границы начальных стадий процесса отверждения (стадии 1-3) и их параметры, а также установить количественную связь временных параметров отверждения $t_{пр}$ и t_r на начальных стадиях 1-3 с молекулярными характеристиками и гетерогенностью исходной структуры ЭО.

Предложена методика для определения времен начала гелеобразования, переходной области и гелеобразования в реакционной системе ЭО+ТЭТА. Оценена энергия активации процесса отверждения на 2-ой стадии и установлена ее связь с молекулярными характеристиками ЭО.

Все это позволяет прогнозировать температурно-временные параметры процесса отверждения и определить в зависимости от условий

его проведения время, в течение которого данная система может быть переработана; время заданной липкости препрега и начала формирования непрерывной трехмерной структуры в объеме материала.

Для установления более полных обобщенных реокинетических зависимостей и влияния

на них молекулярных характеристик и гетерогенности исходных ЭО необходимо продолжить экспериментальные исследования по смесям ЭО, в которых можно направленно варьировать фракционным составом, ММР, содержанием 1-ой фракции и значением MM_{cp} в более широких диапазонах.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю. С. Зайцев [и др.]. – Киев : Наук. Думка, 1990. – 200 с.
2. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты / З. А. Кочнова [и др.]. – М. : Пэйнт-Медиа, 2006. – 200 с.
3. Влияние молекулярно-массового распределения на реологические свойства эпоксидных олигомеров / П. В. Суриков [и др.]. // Вестник МИТХТ. – 2009. – Т. 4, № 5. – С. 87–90.
4. Влияние молекулярных характеристик эпоксидных олигомеров и их смесей на реологические свойства / П. В. Суриков [и др.] // Пластические массы. – 2009. – № 9. – С. 3–6.
5. Малкин, А. Я. Реология в процессах образования и превращения полимеров / А. Я. Малкин, С. Г. Куличихин. – М. : Химия, 1985. – 285 с.
6. Межиковский, С. М. Химическая физика отверждения олигомеров / С. М. Межиковский, В. И. Иржак. – М. : Наука, 2008. – 269 с.
7. Хозин, В. Г. Усиление эпоксидных олигомеров / В. Г. Хозин. – Казань : Изд-во ПИК «Дом печати». – 2004. – 446 с.
8. Малкин, А. Я. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения / А. Я. Малкин, А. Е. Чалых. – М. : Химия, 1979. – 304 с.
9. Malkin, A. Y. Rheokinetics: Rheological Transformations in Synthesis and Reactions of Oligomers and Polymers. / A. Y. Malkin, S. G Kulichikhin. – John & Sons, Incorporated, 1998. – 326 с.
10. Тараненко, Е. В. Реологические свойства и реокинетика отверждения модифицированных термореактивных олигомеров / Е. В. Тараненко, Л. Б. Кандырин // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3, № 1. – С. 82–88
11. Акриловые олигомеры и материалы на их основе / А. А. Берлин [и др.]. – М. : Химия, 1983. – 386 с.