

УДК 678.686

ОЛИГОМЕРНЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ С РЕГУЛИРУЕМЫМИ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ: РЕОКИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ

И.Д. Симонов-Емельянов, П.В. Суриков, А.Н. Трофимов, Л.Б. Кандырин, А.Ю. Зарубина, Н.В. Апецимов

(МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 119571, Москва, пр-т Вернадского, 86, e-mail: simonov@mitht.ru)

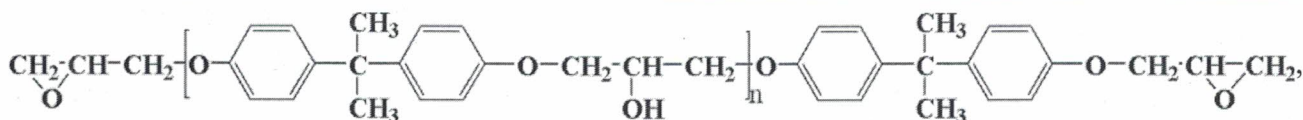
Статья поступила 10.08.2012

Предложена методика расчета молекулярных характеристик и составов смесей промышленных марок эпоксидных диановых олигомеров (ЭДО) с заданными параметрами молекулярных масс и молекулярно-массового распределения. С помощью реокинетических методов исследования определены временные границы начальных стадий отверждения ЭДО, а также зависимость временных параметров отверждения от молекулярных характеристик и фракционного состава смесей этих олигомеров. Выполненные исследования позволяют рассчитывать, прогнозировать и оптимизировать составы эпоксидных связующих, а также технологические параметры различных стадий процессов получения полимерных композиционных материалов и клеевых соединений с комплексом заданных свойств.

Ключевые слова: эпоксидно-диановые олигомеры, молекулярно-массовое распределение, эпоксидные связующие, реокинетика отверждения.

Уникальные технологические и эксплуатационные свойства эпоксидных олигомеров дианового ряда предопределили их широкое использование в качестве основы для полимерных композиционных материалов и адгезивов различного назначения.

Эпоксидные диановые олигомеры (ЭДО), выпускаемые промышленностью под разными торговыми марками, являются полидисперсными веществами и характеризуются различными молекулярными характеристиками: средней молекулярной массой (MM_{cp}), фракционным составом, молекулярно-массовым распределением (ММР), а также содержанием эпоксидных и гидроксильных групп, что определяет их агрегатное состояние (жидкое или твердое) и комплекс технологических и эксплуатационных свойств. ЭДО имеют разный фракционный состав и являются смесью олигомерных гомологов с общей химической формулой [1]:



где n может принимать значения от 0 до 15 и более.

ММР эпоксидных олигомеров, получаемых при промышленном синтезе, описывается распределением Флори:

$$W(r) = r\lambda^{r-1}(1-\lambda)^2,$$

которое связывает ММР — $W(r)$ со степенью завершенности реакции λ и где r — степень полимеризации [2]. Данное распределение позволяет прогнозировать и рассчитывать молекулярные характеристики промышленных марок ЭДО.

Нами впервые предложена методика расчета молекулярных характеристик (MM_{cp} , ММР, числа фракций) и составов смесей ЭДО (с заданными MM_{cp} , ММР и содержанием низкомолекулярной фракции) на основе сочетаний промышленных марок ЭДО. Это делает возможным создание эпоксидных систем с заранее заданным молекулярным строением и свойствами, в том числе и за счет при-

менения смесей промышленных марок ЭДО. Изучение влияния молекулярных характеристик на технологические свойства ЭДО значительно расширяет возможности целенаправленного создания эпоксидных связующих с комплексом требуемых свойств на основе заданного молекулярного строения.

В настоящей статье приведены экспериментальные данные и обобщенные зависимости по влиянию молекулярных характеристик ЭДО и их смесей разного состава на комплекс технологических свойств.

В качестве объектов исследования использовали ЭДО отечественных марок (ЭД-22, ЭД-20, ЭД-16 и ЭД-8), соответствующих ГОСТ 10587—84, а также импортные образцы марок DER-330 и DER-332 (фирма «Dow Chemical»).

Для оценки количества учитываемых в расчетах фракций и содержания самой низкомолекулярной 1-й фракции (табл. 1) были использованы молекулярные характеристики промышленных ЭДО, приведенные в [2].

1. Молекулярные характеристики промышленных марок диановых эпоксидных олигомеров

Марки ЭДО	ММ _{ср}	Количество фракций, ед.	Содержание, % (мас.)	
			эпоксидных групп	1-й фракции
DER-332	346	1	25,0	99,2
DER-330	364	2	23,6	92,0
ЭД-22	395	3	22,5	83,0
ЭД-20	403	4	21,3	81,0
ЭД-16	643	6	16,2	42,5
ЭД-8	1257	11	9,3	14,1

В качестве отвердителя ЭДО использовали промышленно выпускаемый жидкий отвердитель аминного типа — триэтилентетрамин (ТЭТА) (фирма «Dow Chemical»), в котором содержится четыре аминных группы, что способствует формированию в процессе отверждения ЭДО трехмерной пространственной структуры. Количество вводимого отвердителя рассчитывали, исходя из равенства эпоксидного и аминного эквивалентов.

Для исследования влияния температурно-временных параметров на вязкость и процесс отверждения разных промышленных марок ЭДО и их смесей разного состава был выбран

реологический метод. Реокинетические кривые отверждения ЭДО и их смесей получали из данных по изменению вязкости при температурах 20, 30 и 40 °С во времени, которые определяли на ротационном вискозиметре «Брукфильд» в режиме постоянства скорости сдвига [3]. Полученные реокинетические зависимости представляли в величинах относительной вязкости ($\eta_{отн}$), которые рассчитывали как отношение измеряемых в эксперименте значений вязкости к начальной вязкости реакционной системы.

Для получения более четкого понимания влияния молекулярных характеристик на реокинетические параметры отверждения и оценки возможности их регулирования были изучены, помимо выбранных исходных марок ЭДО, их смеси, составы которых рассчитывали по разработанной методике с учетом их фракционного состава для получения заданных значений ММ_{ср} (табл. 2). Аналогично могут быть получены системы с заданным значением содержания 1-й фракции.

На рис. 1 приведены зависимости вязкости ЭДО и их смесей от средней молекулярной массы и содержания 1-й фракции. Видно, что до молекулярных масс ~500 вязкость до-

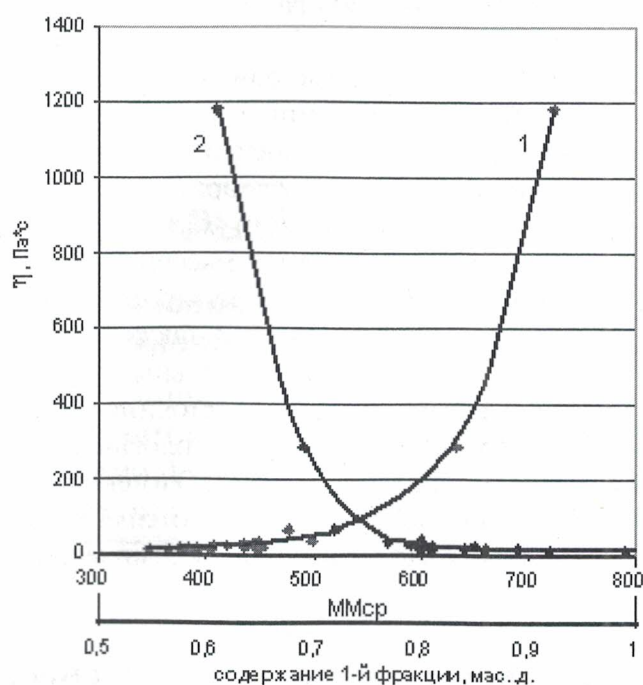


Рис. 1. Зависимость вязкости ЭДО и их смесей от ММ_{ср} (1) и содержания 1-й фракции (2)

2. Характеристики эпоксидных диановых олигомеров и их смесей

Номер композиций	Состав смесей, % (мас.)					ММ _{ср}	Содержание 1-й фракции, об. д.	η, Па·с	t _r , мин
	DER-332	DER-330	ЭД-20	ЭД-16	ЭД-8				
1	100					346	0,99	7	230
2		100				364	0,92	11	120
3		70	30			376	0,89	12	118
4		50	50			384	0,86	13	115
5		30	70			392	0,84	14	96
6			100			403	0,81	16	92
7		85		15		406	0,85	21	90
8		20	70	10		419	0,79	25	82
9		75		25		434	0,8	30	105
10		25	70		5	436	0,8	20	94
11		40	50	5	5	442	0,8	27	100
12		60	25	10	5	447	0,8	14	60
13		70		30		448	0,77	32	80
14		80		15	5	451	0,81	20	100
15		60		40		476	0,72	65	75
16		85			15	498	0,8	36	110
17		40		60		532	0,62	199	51
18		20		80		587	0,52	975	37
19		70			30	632	0,69	287	53
20		60			40	722	0,61	1185	47

Примечание. Вязкость определена при 20 °С, t_r — время гелеобразования.

статочна низка и резко возрастает при ММ_{ср} более 500. Аналогично прослеживается влияние на вязкость низкомолекулярной фракции. При снижении ее содержания менее 80% (мас.) наблюдается возрастание вязкости [4]. Это следует учитывать при разработке полимерных эпоксидных связующих и технологий, основанных на пропитке волокнистых наполнителей.

Полученные зависимости вязкости от молекулярных характеристик (фракционного состава) и от содержания 1-й фракции олигомеров и их смесей позволяют рассчитывать (прогнозировать) значение вязкости ЭДО и их смесей, т.е. направленно регулировать технологические свойства.

При отверждении связующего на основе ЭДО происходит формирование трехмерной сетчатой структуры, что представляет собой достаточно сложный многостадийный процесс [5]. О начальных стадиях этого процесса можно с достаточной достоверностью судить по изменению вязкости ЭДО во времени при заданной температуре отверждения (реокинетика).

На рис. 2 приведены реокинетические зависимости, полученные для ЭДО исходных марок, отвержденных ТЭТА, при 20 и 30 °С.

Полученные зависимости подтверждают известные факты, что с уменьшением ММ_{ср} возрастают времена на начальных стадиях отверждения и гелеобразования.

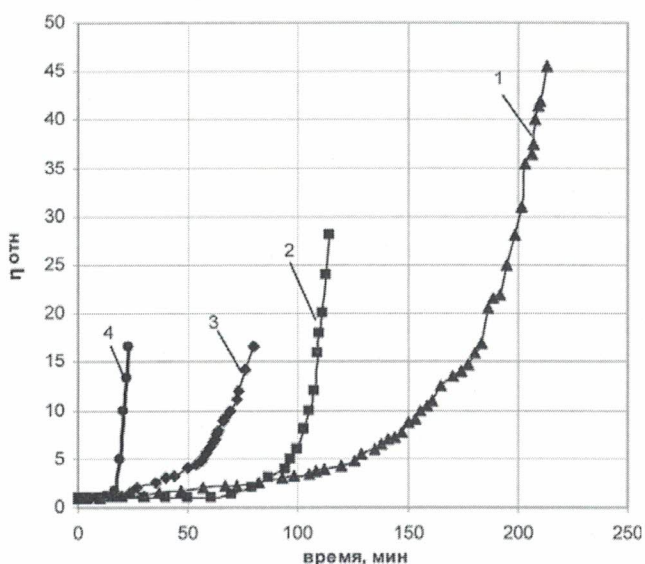


Рис. 2. Зависимость относительной вязкости от времени отверждения при 20 °С для реакционных систем DER-332 + ТЭТА (1), DER-330 + ТЭТА (2), ЭД-20 + ТЭТА (3) и при 30 °С для системы ЭД-16 + ТЭТА (4)

Представляло интерес по полученным реокинетическим кривым установить характерные точки, определяющие временные параметры начальных стадий процесса отверждения ЭДО. Ранее [6, 7] были предложены подходы к решению этой задачи, заключающиеся в различной обработке экспериментальных данных по реокинетике отверждения ЭДО.

Нами с этой целью были построены реокинетические зависимости в координатах относительная вязкость ($\eta_{\text{отн}}$)—время процесса отверждения (t) (рис. 3) и величина, обратная значению относительной вязкости, ($1/\eta_{\text{отн}}$)—время процесса отверждения (рис. 4). По полученным зависимостям можно определить наличие трех характерных участков (стадий) на реокинетических кривых: 1-я стадия характеризуется практически линейным участ-

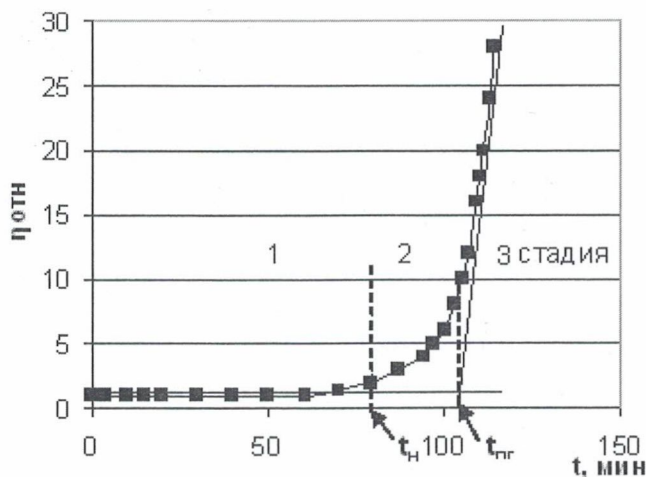


Рис. 3. Зависимость относительной вязкости реакционной системы DER-330 + ТЭТА от времени отверждения при 20 °С

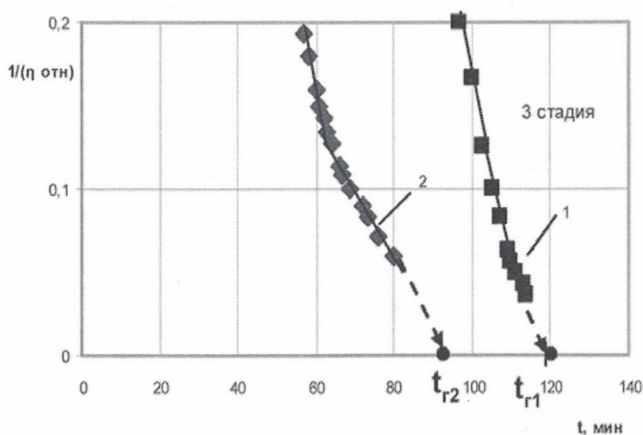


Рис. 4. Зависимость $1/\eta_{\text{отн}}$ от времени отверждения при 20 °С для систем DER-330 + ТЭТА (1) и ЭД-20 + ТЭТА (2)

ком, на котором вязкость системы меняется во времени не существенно до точки $t_{\text{нг}}$ — время начала гелеобразования; 2-я стадия — переходная область от точки $t_{\text{нг}}$ (от нее наблюдается постепенное нарастание вязкости во времени) до точки $t_{\text{пр}}$; 3-я стадия соответствует резкому нарастанию вязкости во времени от точки $t_{\text{пр}}$ до точки $t_{\text{г}}$ — точка гелеобразования (потери текучести). Значение времени гелеобразования $t_{\text{г}}$ можно определить экстраполяцией зависимости величины, обратной значению относительной вязкости ($1/\eta_{\text{отн}}$), от времени к нулю, т.е. бесконечно большому значению относительной вязкости, при котором прекращается течение (рис. 4). Точка перехода 2-й стадии в 3-ю ($t_{\text{пр}}$) находится между точками $t_{\text{нг}}$ и $t_{\text{г}}$ (рис. 3).

Начальный участок кривой до $t_{\text{нг}}$ (почти горизонтальный), вероятно, обусловлен тем, как отмечено в [7, 8], что на 1-й начальной стадии процесса отверждения ЭДО аминами в основном идут химические реакции, сопровождающиеся линейным ростом молекулярной цепи с увеличением MM_{cp} до значения $\text{MM} \sim 1000$ (равной длине кинетического сегмента для ЭДО).

Характерную точку в переходной области гелеобразования ($t_{\text{пр}}$) можно получить пересечением экстраполяционных прямых, построенных для начального, практически горизонтального, участка 1 и участка 3, где наблюдается значительное увеличения вязкости (рис. 3). Например, для ЭДО марок DER-330 ($\text{MM}_{\text{cp}} = 364$) и ЭД-20 ($\text{MM}_{\text{cp}} = 403$) с содержанием низкомолекулярной 1-й фракции ($n = 0$), равным 92 и 81% (мас.) соответственно, $t_{\text{пр}}$ зависит от температуры и при 20 °С достигает 103 и 61 мин. При этом значение $t_{\text{пр}}$ близко по величине к значению времени, при котором наблюдается изменение вида зависимости вязкости от времени от линейной к степенной, согласно данным [6—8], с показателем степени $\alpha = 3,4$, аналогичным показателю степени в уравнении $\eta = K \cdot M^\alpha$ [9] (рис. 5).

При приближении к точке гелеобразования показатель степени α принимает значение $\sim 4,5$. Соответствующее изменение может быть объяснено схемой, предложенной

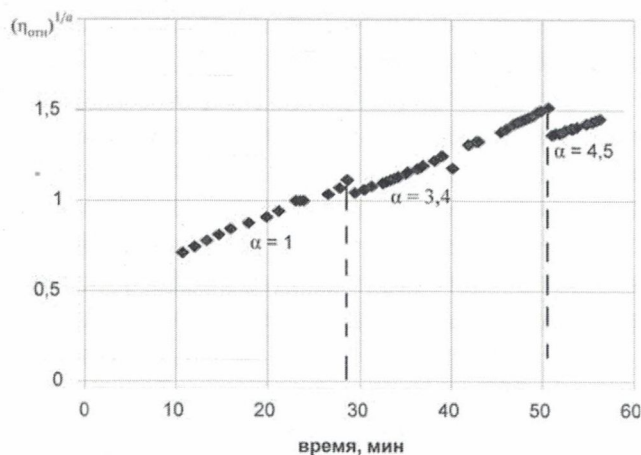


Рис. 5. Зависимость относительной вязкости в координатах степенного уравнения от времени отверждения для системы ЭД-20 + ТЭТА

А.А. Берлиным в [10]. На данном этапе процесса, вероятно, начинают образовываться разветвленные молекулы с подвешенными фрагментами (связями). Такие разветвленные реакционноспособные структуры названы β-полимерами. В предгелевый период линейные и разветвленные β-полимеры растворяются в реакционной среде или растворителях, что указывает на отсутствие образования пространственной трехмерной структуры на этом этапе отверждения эпоксидных полимеров. Системы обладают достаточно высокой вязкостью, характерной для этой стадии процесса, и растворимостью. Непрерывная трехмерная в объеме структура эпоксидного полимера начинает формироваться при содержании β-полимеров 25—34% (об.) и заканчивает при 64—68% (об.) для кубической упаковки согласно решетчатой модели. При этом система перестает течь (достигается точка так называемого гелеобразования — 3-я стадия), однако процесс отверждения на этом не заканчивается и формирование полностью отвержденной системы (4-я стадия после точки гелеобразования) продолжается еще достаточно длительное время, практически до содержания гель-фракции ~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 релаксацион-

ной спектроскопией в процессе отверждения олигомерных систем [5].

Все стадии процесса отверждения ЭДО характеризуются своими временными параметрами, однако только начальные стадии (1—3 стадии) зависят от исходных молекулярных характеристик исходных ЭДО. По изменению вязкости (реологическим методом) можно получить важную информацию о кинетике и особенностях структурообразования только на начальных стадиях процесса (1—3 стадии) отверждения ЭДО.

Следует отметить, что скорость возрастания вязкости (угол наклона кривых на рис. 2) зависит от молекулярных характеристик ЭДО и несколько возрастает с увеличением MM_{cp} и содержания 1-й фракции. Это означает, что при приближении к точке гелеобразования, в момент интенсивного нарастания вязкости, процесс отверждения ЭДО имеет общий механизм и исходная молекулярная структура еще продолжает оказывать свое влияние на формирование трехмерной структуры полимера.

На рис. 6 приведены реокинетические кривые, полученные для ЭДО и их смесей. Видно, что реокинетические кривые сдвигаются в область меньших времен с увеличением MM_{cp} , числа фракций и содержания 1-й фракции в ЭДО и их смесях и, соответственно, умень-

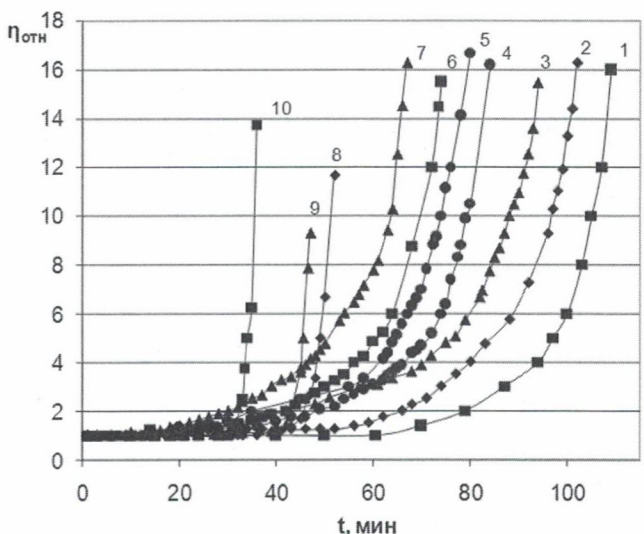


Рис. 6. Зависимость относительной вязкости при 20 °С от времени для эпоксидных олигомеров и их смесей. Номера у кривых соответствуют следующим номерам композиций в табл. 2: 1 — 1; 2 — 3; 3 — 9; 4 — 7; 5 — 6; 6 — 13; 7 — 15; 8 — 17; 9 — 20; 10 — 18

шается значение времени гелеобразования (табл. 2).

На рис. 7 и 8 приведены обобщенные реокинетические зависимости для ЭДО и их смесей с разной молекулярной массой и содержанием 1-й фракции. Следует отметить, что при содержании 1-й фракции менее 50% (мас.) система переходит в твердое состояние при комнатной температуре.

Полученные зависимости наглядно подтверждают основные теоретические положения

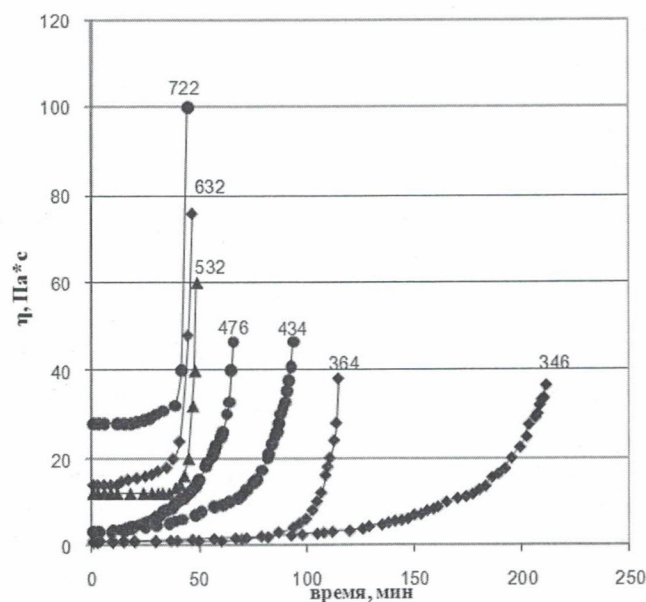


Рис. 7. Зависимость вязкости (цифры у кривых) ЭДО и их смесей от времени при разных значениях MM_{cp}

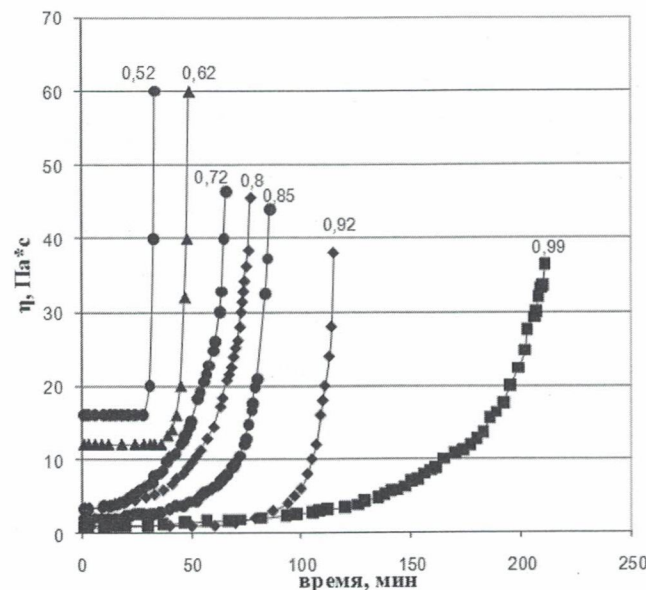


Рис. 8. Зависимость вязкости (цифры у кривых) ЭДО и их смесей от времени при различном содержании 1-й фракции

физико-химических закономерностей отверждения ЭДО, изложенные в [5, 10].

Для всех исходных ЭДО и их смесей определяли характерные времена начальных стадий отверждения ($t_{нг}$ и $t_{пр}$) и время гелеобразования (t_r).

Обобщенные зависимости $t_{нг}$ и t_r от MM_{cp} и содержания 1-й фракции для ЭДО и их смесей приведены на рис. 9 и 10.

При увеличении MM_{cp} ЭДО и их смесей до ~ 500 времена начала гелеобразования и конца гелеобразования при отверждении уменьшаются и далее практически не зависят

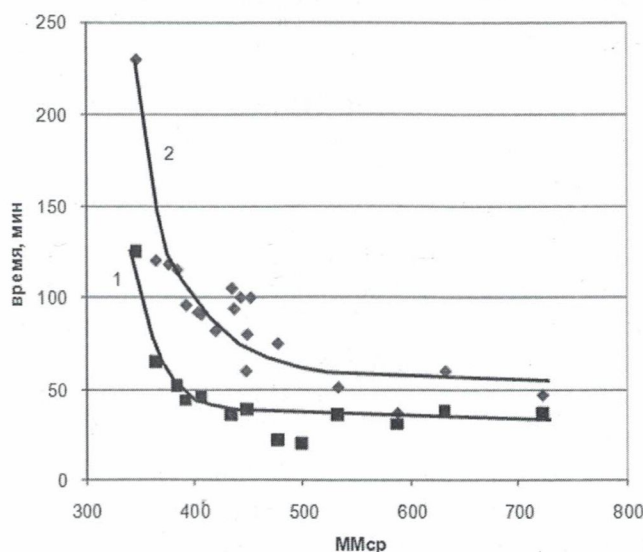


Рис. 9. Зависимость времени начала гелеобразования (1) и времени гелеобразования (2) ЭДО и их смесей от MM_{cp}

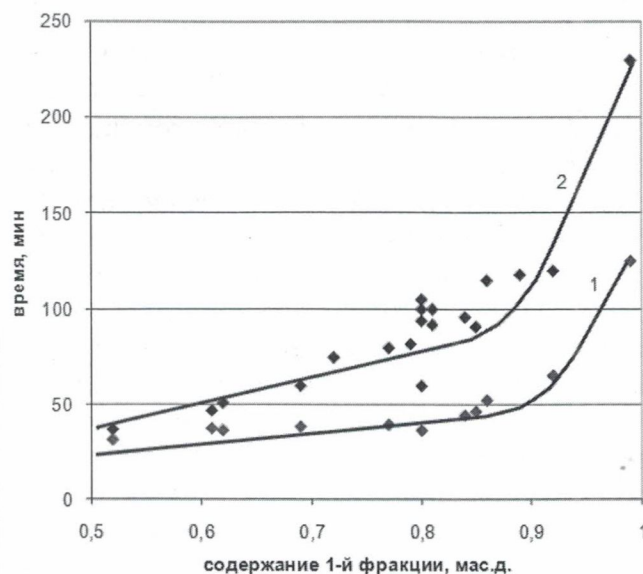


Рис. 10. Зависимость времени начала гелеобразования (1) и времени гелеобразования (2) ЭДО и их смесей от содержания 1-й фракции

от молекулярной массы. Аналогичные зависимости времен $t_{нг}$ и t_r от содержания 1-й фракции демонстрируют практически линейно возрастающую зависимость при содержании 1-й фракции менее 85% (мас.). Такое поведение исследованных систем необходимо учитывать при создании эпоксидных связующих с регулируемыми временами гелеобразования для получения препрегов с заданной липкостью и временем жизни.

Проведенные исследования позволили по реокинетическим кривым определить временные границы начальных стадий процесса отверждения (стадии 1—3), а также установить зависимость временных параметров отверждения ($t_{нг}$, $t_{пг}$ и t_r) на начальных стадиях (1—3) от молекулярных характеристик и фракционного состава ЭДО и их смесей. Показано, что времена $t_{нг}$ и t_r при отверждении ЭДО и их смесей уменьшаются ~ в 4,6 раза при увеличении $MM_{ср}$ от 346 до ~500 и далее практически не изменяются. Аналогичные зависимости от содержания 1-й фракции имеют практически линейный вид при содержании 1-й фракции менее 85% (мас.).

Все найденные закономерности позволяют рассчитывать, прогнозировать и оптимизиро-

вать составы эпоксидных связующих, а также технологические параметры различных стадий процессов получения полимерных композиционных материалов и клеевых соединений с комплексом заданных свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. М.: Пэйнт-медиа, 2006.
2. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. Киев: Наук. думка, 1990.
3. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
4. Суриков П.В., Трофимов А.Н., Кохан Е.И. и др. // Пласт. массы. 2009. № 9. С. 3—6.
5. Межиковский С.М., Иржак В.И. Химическая физика отверждения олигомеров. М.: Наука, 2008.
6. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985.
7. Тараненко Е.В., Кандырин Л.Б. // Вест. МИТХТ. 2008. Т. 3. № 1. С. 82—88.
8. Кандырин Л.Б., Саматадзе А.И., Суриков П.В., Кулезнев В.Н. // Пласт. массы. 2010. № 9. С. 35—39.
9. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
10. Берлин А.А. и др. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.

ЕВРОПЕЙСКИЙ ЛАКОКРАСОЧНЫЙ КОНГРЕСС

В рамках самой крупной европейской выставки **European Coatings Show**, которая состоится **19—21 марта 2013 г.** в Нюрнберге, в течение трех дней будет проходить престижный лакокрасочный конгресс по следующим сессиям:

- лакокрасочные материалы;
- печатные краски;
- клеи и герметики;
- химикаты для строительной химии;
- технологии производства.

Подробная информация на сайте www.europen-coatings-show.com