

УДК 678.686 + 678.6-9

КИНЕТИКА РОСТА НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С РАЗНЫМИ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ И ГЕТЕРОГЕННОСТЬЮ

А.Н. Трофимов¹, канд. техн. наук, И.Д. Симонов-Емельянов², д-р техн. наук, Н.В. Алексимов², Н.С. Шулаев²

¹ОАО «НПО Стеклопластик» (141551, Московская обл., Солнечногорский р-н, пос. Андреевка, стр. 3-А)

²ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова» (119571, Москва, пр-т. Вернадского, д. 86, e-mail: heknegative@mail.ru)

Статья поступила 21.10.2014

Рассматривается влияние молекулярных масс, молекулярно-массового распределения и гетерогенности на кинетику нарастания остаточных напряжений при отверждении эпоксидиановых олигомеров (ЭДО) промышленных марок. Определены зависимости и приведены данные о влиянии на кинетику нарастания и уровень напряжений при отверждении ЭДО молекулярных характеристик, начальной и вторичной гетерогенности (глобулярная структура), а также конверсии функциональных групп и кинетики усадки при отверждении ЭДО. Установлена корреляция остаточных напряжений при отверждении ЭДО с кинетикой расхода функциональных групп и усадки.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, молекулярная масса, ассоциаты, остаточные напряжения, конверсия функциональных групп, усадка

Введение

Клеи и полимерные связующие на основе эпоксидиановых олигомеров (ЭДО) применяют во многих областях. Так, в машиностроении их используют для изготовления технологической оснастки сборной конструкции, в строительстве — для склеивания деталей железобетонных мостов, в судостроении — при сборке судов из стеклопластиков, в радиотехнике и электронике — для монтажных работ [1].

Эксплуатация изделий и прочность клеевых соединений во многом определяются уровнем и распределением остаточных напряжений ($\sigma_{ост}$), которые развиваются при отверждении ЭДО при разных температурах. Напряжения возникают в результате формирования трехмерной пространственной структуры отвержденного олигомера, усадки в условиях неполной релаксации в нестационарных силоскоростных и температурных полях.

Уровень остаточных напряжений в ЭДО определяется молекулярной, сегментальной подвижностью, колебанием узлов и движением межузловых отрезков цепи, а также релаксационными характеристиками и, следовательно, молекулярной массой (MM_{cp}) и молекулярно-массовым распределением (ММР) олигомера, масса которого изменяется во времени при отверждении. По данным работ [2, 3], внутренние напряжения ЭДО, определенные консольным методом, могут достигать ~10–12 МПа и более в зависимости от режимов отверждения — скорости нагрева и охлаждения.

В [2] установлено, что конечная объемная усадка практически для всех жидких ЭДО составляет ~5,2% (об.) и не зависит от начальной MM_{cp} и ММР исходного олигомера. Однако в [1, 2] показано, что MM_{cp} и ММР эпоксидного олигомера существенно влияют на кинетику усадки. Ранее [2] была изучена реокинетика отверждения ЭДО, определены характерные времена процесса гелеобразова-

ния при формировании трехмерной структуры полимера и установлена корреляция с усадочными процессами.

Наибольший интерес представляет возможность связать данные по кинетике нарастания напряжений с уровнем остаточных напряжений при отверждении ЭДО с различными $M_{\text{ср}}$, ММР, содержанием 1-й низкомолекулярной фракции и начальной структурной неоднородностью — содержанием ассоциатов [4]. Важным является установление корреляции кинетики нарастания напряжений с кинетикой усадки и конечной усадкой ЭДО и теоретическим расходом функциональных групп [5] при отверждении.

Экспериментальная часть

Для определения кинетики нарастания напряжений и уровня остаточных напряжений использовали консольный метод (ГОСТ 13036—67), основанный на измерении деформации упругой подложки с покрытием, которая происходит в результате усадки при отверждении олигомерного покрытия (метод А.Г. Санжаровского).

В качестве объектов исследования выбрали ЭДО отечественных марок ЭД-20 и ЭД-16 (ГОСТ 10587—84), импортные образцы марок DER-330 и DER-332 (фирма Dow Chemical), являющиеся практически чистыми диглицидиловыми эфирами бисфенола А (ДГЭБА) (содержание 1-й низкомолекулярной фракции составляет 92 и 99% (об.) соответственно), и их смеси с регулируемым $M_{\text{ср}}$ и ММР [1, 2, 6]. ЭДО отверждали жидким алифатическим отвердителем аминного типа — триэтилтетрамино (ТЭТА) (фирма Dow Chemical), содержащим две первичные и две вторичные аминогруппы, что обуславливает формирование при отверждении ЭДО трехмерной пространственной структуры. Количество вводимого отвердителя рассчитывали, исходя из равенства эпоксидного и аминного эквивалентов.

Кинетику нарастания напряжений в ходе отверждения ЭДО исследовали методом консольного изгиба с использованием металлических подложек из стали марки Ст3 размером $100 \times 10 \times 0,35$ мм. Кинетику роста напря-

жений определяли в изотермическом режиме отверждения ЭДО при 25°C в течение 24 ч.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены кинетические кривые нарастания напряжений при отверждении ЭДО и их смесей с разным соотношением компонентов.

Зависимости имеют S-образный характер, характеризуются индукционным периодом от ~1 до 4 ч, временной областью (от ~1 до 10 ч) нарастания напряжений (σ) и областью достижения максимального значения остаточных напряжений ($\sigma_{\text{ост}}$), равного 8—12,4 МПа.

Можно было ожидать, что минимальные остаточные напряжения будут у ЭДО марки DER-332, так как до точки гелеобразования усадка происходит наиболее полно и составляет 85% от конечной усадки, однако экспериментально установлено, что в этом случае возникают самые большие остаточные напряжения.

Максимальные значения остаточных напряжений (~12,4 МПа) были получены для образцов ЭДО марки DER-332 с наименьшей молекулярной массой ($M_{\text{ср}} = 340$), содержанием ассоциатов ~5% (об.) и наибольшим содержанием 1-й низкомолекулярной фракции

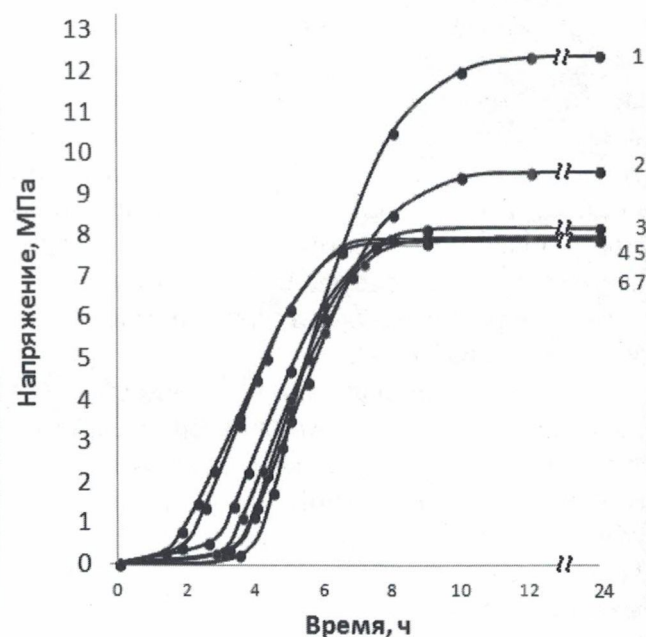


Рис. 1. Зависимость напряжений от времени отверждения ЭДО и их смесей: 1 — DER-332; 2 — DER-330; 3 — 10% (об.) DER-330 + 90% (об.) ЭД-20; 4 — 70% (об.) DER-330 + 30% (об.) ЭД-16; 5 — 50% (об.) DER-330 + 50% (об.) ЭД-16; 6 — 50% (об.) ЭД-20 + 50% (об.) ЭД-16; 7 — ЭД-16

(~99% (об.)). С увеличением MM_{cp} до 364 и при содержании 9% (об.) ассоциатов и 92% (об.) 1-й фракции напряжения снижаются до 9,2 МПа. При дальнейшем увеличении MM_{cp} (более 450), доли ассоциатов (до 20% (об.)) и уменьшении содержания 1-й низкомолекулярной фракции (менее 82% (об.)) у всех ЭДО значения напряжения снижаются до 8 МПа. Например, для ЭДО марки ЭД-16 ($MM_{cp} = 643$, содержание 1-й низкомолекулярной фракции ~43% (об.) и ассоциатов ~40% (об.)) остаточные напряжения равны 8,2 МПа.

Как видно из рис. 1, на кривых нарастания напряжений при отверждении ЭДО имеется индукционный период ($t_{инд}$), который зависит от молекулярных характеристик и начальной гетерогенности.

На рис. 2 приведены зависимости времени индукционного периода при отверждении композиции ЭДО марки DER-332 + ТЭТА от молекулярной массы (*a*), содержания 1-й фракции (*б*) и количества ассоциатов (*в*).

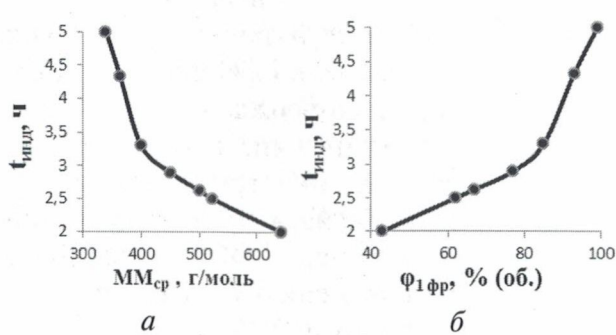


Рис. 2. Зависимости времени индукционного периода при отверждении системы ЭДО марки DER-332 + ТЭТА от молекулярной массы (*a*), содержания 1-й фракции (*б*) и ассоциатов (*в*)

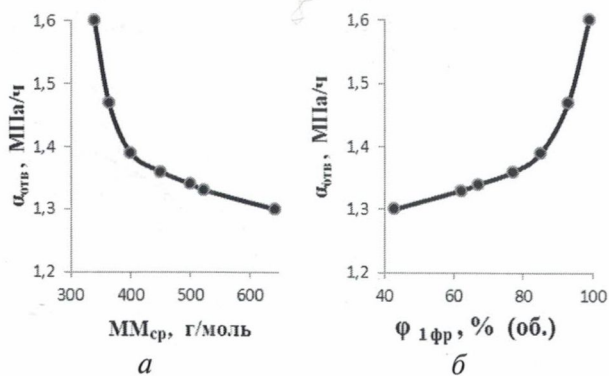


Рис. 3. Зависимости скорости нарастания остаточных напряжений при отверждении системы ЭДО марки DER-332 + ТЭТА от молекулярной массы (*a*), содержания 1-й фракции (*б*) и ассоциатов (*в*)

Время индукционного периода для напряжений зависит от молекулярных характеристик ЭДО, процесса отверждения и усадки. Из сравнения кинетики усадки [1–3] и роста напряжений установлено, что до достижения времени гелеобразования [2] при отверждении ЭДО напряжения практически равны нулю, а время индукционного периода совпадает со временем гелеобразования. Время индукционного периода изменяется от 1 до 4 ч практически симбатно зависимости усадки от MM_{cp} , содержания 1-й низкомолекулярной фракции ($\Phi_{1фр}$) и ассоциатов ($\Phi_{асс}$) при отверждении ЭДО. Причем наименьшее значение $t_{инд}$ (до 1 ч) достигается для ЭДО с наибольшими MM_{cp} и гетерогенностью — олигомер ЭД-16. Наибольшие времена индукции (до 4 ч) характерны для ЭДО марки DER-332 с $MM_{cp} = 346$ и содержанием $\Phi_{1фр} = 99\%$ (об.) и $\Phi_{асс} = 5\%$ (об.).

Следует отметить, что гетерогенность и упаковка ассоциатов в ЭДО оказывают влияние не только на усадку, но и на $t_{инд}$ нарастания напряжений при отверждении.

После гелеобразования и индукционного периода в период времени от 4 до 10 ч происходит резкое нарастание напряжений со скоростью, которая зависит от строения ЭДО и MM_{cp} . Зависимости скорости нарастания остаточных напряжений ($v_{отв}$) при отверждении ЭДО от MM_{cp} , $\Phi_{1фр}$ и $\Phi_{асс}$ приведены на рис. 3.

Скорость нарастания остаточных напряжений меняется от 1,3 до 1,6 МПа/ч. Перегиб на зависимостях наблюдается при значении $v_{отв} \sim 1,39$ МПа/с и, соответственно, при $MM_{cp} \sim 400$ г/моль, $\Phi_{1фр} \sim 85\%$ (об.) и $\Phi_{асс} \sim 18\%$ (об.). Наименьшее значение

$v_{отв}$ (~1,3 МПа) достигается для ЭДО с наибольшими MM_{cp} и гетерогенностью (содержанием ассоциатов) — олигомер ЭД-16. Наибольшая $v_{отв}$ (~1,6 МПа) достигается для DER-332 с $MM_{cp} = 346$, $\phi_{1фр} = 99\%$ (об.) и $\phi_{асс} = 5\%$ (об.).

Обобщенные зависимости максимальных остаточных напряжений ($\sigma_{ост}$), начальной усадки и усадки при гелеобразовании при отверждении ЭДО от их MM_{cp} , $\phi_{1фр}$ и $\phi_{асс}$ приведены на рис. 4.

Ранее [1] установлено, что конечная усадка (Y_k) при отверждении ЭДО практически не зависит от MM_{cp} , $\phi_{1фр}$ и $\phi_{асс}$ и составляет $\sim(5,0 \pm 0,2)\%$ (об.). Остаточные напряжения в отличие от Y_k зависят от этих характеристик и изменяются от 8 до 12,4 МПа, что, по-видимому, связано с формированием вторичной гетерогенности (глобулы) в процессе отверждения ЭДО.

Зависимости остаточных напряжений (см. рис. 4) хорошо коррелируют с зависимостями усадок при начале гелеобразования ($Y_{нг}$) и во время гелеобразования (Y_r) от MM_{cp} , содержания 1-й фракции и ассоциатов. Наибольшее значение остаточных напряжений наблюдается при $MM_{cp} = 340$ для DER-332, при увеличении MM_{cp} (>450 г/моль) они снижаются в ~1,5 раза.

Получены данные по кинетике напряжений и уровню остаточных напряжений при отверждении ЭДО с разным содержанием ассоциатов и разной начальной гетерогенностью структуры. Данные о структуре, строении, размерах и содержании ассоциатов в эпоксидных олигомерах в зависимости от их молекулярной массы приведены в [7], где показано, что содержание ассоциатов возрастает с 5 до 80% (об.) с увеличением MM_{cp} ЭДО от 340 до ~1000 г/моль (см. рис. 4, в).

В ЭДО марки DER-332 ($MM_{cp} = 340$) доля ассоциатов не превышает 5% (об.), и с увеличением MM_{cp} она возрастает, достигая 42%

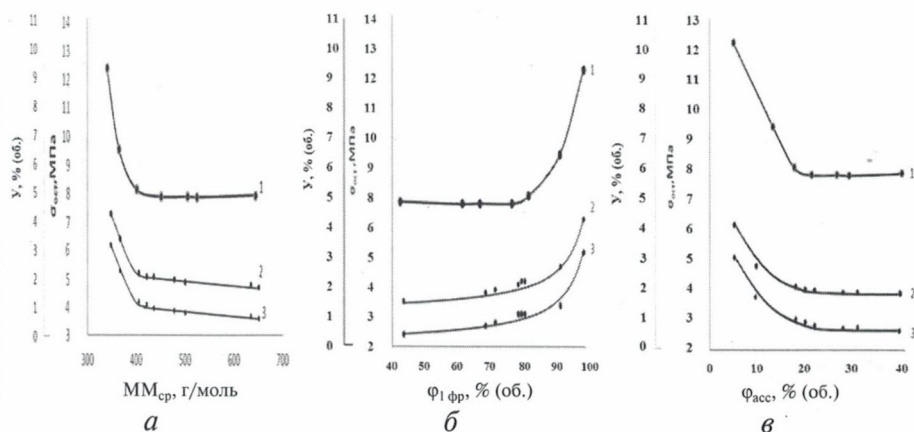


Рис. 4. Зависимости максимальных остаточных напряжений (1), Y_r (2) и $Y_{нг}$ (3) при отверждении ЭДО и их смесей от MM_{cp} (а), содержания 1-й фракции (б) и количества ассоциатов (в)

(об.) для ЭД-16 ($MM_{cp} = 720$). Резкое снижение Y_r и остаточных напряжений наблюдается при возрастании содержания ассоциатов от 5 до 20% (об.). Это связано с тем, что для кубической упаковки ассоциатов в объеме ЭДО квазинепрерывный каркас из них начнет формироваться при $\phi_{асс} \sim 25,5\%$ (об.), т.е. с $MM_{cp} \approx 450$ [1, 4].

Несомненный интерес представляет установление связи кинетики нарастания напряжений с расходом функциональных групп [8, 9], содержанием гель-фракции и кинетикой усадки ЭДО при отверждении.

На рис. 5 приведены кинетические кривые расхода функциональных групп (кривая 1), объемной усадки (кривая 3) и напряжений (кривая 2) для ЭДО марок DER-332 и ЭД-20 в зависимости от времени отверждения в изотермических условиях при 25 °С.

На первых стадиях процесса отверждения кинетика усадки ЭДО и расхода функциональных групп хорошо коррелируют между собой, однако кинетика нарастания на-

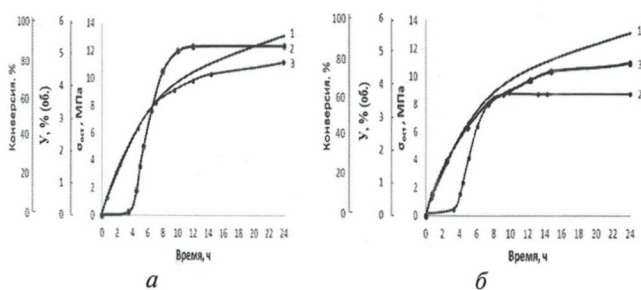


Рис. 5. Кинетические кривые расхода функциональных групп (1), напряжений (2) и объемной усадки (3) от времени отверждения композиций DER-332 + ТЭТА (а) и ЭД-20 + ТЭТА (б)

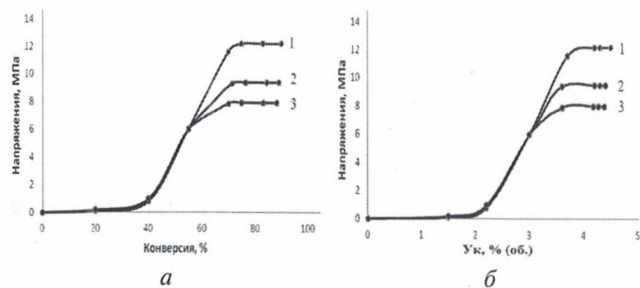


Рис. 6. Зависимости напряжений, возникающих при отверждении композиций DER-332 + ТЭТА (1), DER-330 + ТЭТА (2) и ЭД-20 + ТЭТА (3), от расхода функциональных групп (а) и конечной усадки (б)

пряжений существенно отличается от них. Начальный участок кинетики расхода функциональных групп и кинетики усадки может быть описан экспоненциальной зависимостью до точки расхождения кривых (~7 ч), далее система при отверждении переходит в условия, контролируемые диффузией [10]. В течение 10 и 12 ч при 25 °С практически завершается процесс нарастания напряжений при отверждении ЭДО марок ЭД-20 и DER-332 соответственно, а объемная усадка при этом достигает ~80–90% от U_k .

Из данных, представленных на рис. 5, можно получить зависимости остаточных напряжений при отверждении ЭДО от конверсии эпоксидных групп и усадки.

На рис. 6 приведены зависимости остаточных напряжений от конечной усадки и расхода функциональных групп при отверждении систем DER-332 + ТЭТА, DER-330 + ТЭТА и ЭД-20 + ТЭТА.

Как видно из представленных на рис. 6 данных, напряжения до 2%-ной объемной усадки и до 30%-ной конверсии практически не зависят от молекулярных характеристик ЭДО. Затем наблюдается стабильный рост напряжений вплоть до значений, соответствующих максимальным остаточным напряжениям для DER-332, DER-330 и ЭД-20. Расхождение кривых наблюдается при значениях конверсии эпоксидных групп 55% и усадки 3% (об.), что связано с переходом кинетики реакции отверждения в диффузионную область и формированием вторичной гетерогенности (глобулярной структуры) в системе и сопровождается увеличением времени релаксации и, как следствие, снижением роста напряжений.

Выводы

Таким образом, приведены данные о влиянии на кинетику нарастания и уровень напряжений молекулярных характеристик, начальной и вторичной гетерогенности, а также конверсии функциональных групп и кинетики усадки при отверждении ЭДО.

Установлено, что с увеличением молекулярной массы ЭДО и их смесей от 340 до 643 г/моль, содержания ассоциатов с 5 до 40% (об.) и уменьшением содержания 1-й низкомолекулярной фракции от 99 до 42% (об.) остаточные напряжения при отверждении снижаются с 12 до 8 МПа.

При значениях конверсии эпоксидных групп 55% и объемной усадки ~3% кинетика реакции отверждения ЭДО переходит в диффузионную область с формированием вторичной гетерогенности (глобул) в системе, что сопровождается увеличением времени релаксации и, соответственно, снижением напряжений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Симонов-Емельянов И.Д., Апексимов Н.В., Трофимов А.Н. и др. Влияние молекулярных характеристик и начальной структурной неоднородности эпоксидных олигомеров на кинетику усадки при отверждении // Пласт. массы. 2010. № 12. С. 13–17.
2. Суриков П.В., Трофимов А.Н., Кохан Е.И. и др. Влияние молекулярной массы и молекулярно-массового распределения на реологические свойства эпоксидных олигомеров // Пласт. массы. 2009. № 9. С. 3–6.
3. Санжаровский А.Г. Методы испытания лакокрасочных покрытий на полимерной основе. М.: Наука, 1974. 270 с.
4. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композиционных материалов. Липецк: НПО «ОРИУС», 1994. 154 с.
5. Межиковский С.М. Химическая физика отверждения олигомеров. М.: Наука, 2008. 269 с.
6. Суриков П.В., Трофимов А.Н., Кохан Е.И. и др. Влияние молекулярной массы и молекулярно-массового распределения на реологические свойства эпоксидных олигомеров. М.: Вестн. МИТХТ, 2009. С. 87–90.
7. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: ПИК «Дом печати», 2004. 446 с.
8. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. Сетчатые полимеры — синтез, структура и свойства. М.: Наука, 1979. 250 с.
9. Иржак В.И. Архитектура полимеров. М.: Наука, 2012. 368 с.
10. Межиковский С.М., Аринштейн А.Э., Деберде-ев Р.Я. Олигомерное состояние вещества. М.: Наука, 2005. 251 с.