

И. Д. Симонов-Емельянов, А. Н. Трофимов, Н. В. Апекусов,
Т. Р. Дебердеев

КИНЕТИКА НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С РАЗНЫМИ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, отвердитель, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, остаточные напряжения, усадка.

Рассматривается влияние молекулярных масс (MM_{cp}), молекулярно-массового распределения (ММР) и гетерогенности на кинетику остаточных напряжений при отверждении эпоксидных олигомеров (ЭДО) промышленных марок. Впервые получены данные о влиянии MM_{cp} , ММР и фазовой неоднородности на кинетику остаточных напряжений. Установлена корреляция кинетики усадки и остаточных напряжений при отверждении ЭДО.

Keywords: epoxy oligomer, hardener, molecular mass, molecular-mass distribution, residual stresses.

Influence of molecular masses (MM_{av}), molecular-mass distribution (MMD) and heterogeneity on kinetics of residual strains is considered in case of solidification of industrial brands epoxy oligomers (EO) of industrial brands. Data on influence of MM_{av} , MMD and phase heterogeneity on kinetics of residual strains are for the first time obtained. Correlation of shrinkage kinetics and residual strains is established at EO solidification.

Напряжения при отверждении эпоксидных олигомеров (ЭДО) возникают в результате формирования трехмерной пространственной структуры и усадки полимера в условиях их неполной релаксации в нестационарных силовых полях и температурных полях.

Уровень остаточных напряжений и скорость их нарастания в ЭДО определяется средней молекулярной массой (MM_{cp}), фракционным составом (ММР), сегментальной подвижностью, колебанием узлов и движением межузловых отрезков цепи (M_c), а также релаксационными процессами в заданных температурно-временных условиях отверждения.

По данным работ [1,2] остаточные (внутренние) напряжения в ЭДО, определенные консольным методом, могут достигать ~ 10-12 МПа и более в зависимости от режимов отверждения (скорость нагрева и охлаждения).

Ранее в работе [3] была изучена реокинетика отверждения ЭДО, определены характерные времена гелеобразования при формировании трехмерной структуры полимера и установлена корреляция времени гелеобразования с процессами усадки.

В работе [4] установлено, что конечная объемная усадка практически для всех жидких ЭДО составляет ~ 5,0 ± 0,2 об. % и не зависит от начальной MM_{cp} , ММР и начального содержания ассоциатов ($\phi_{асс}$) исходного олигомера. Однако MM_{cp} , ММР и $\phi_{асс}$ эпоксидного олигомера существенно влияют на кинетику процесса усадки.

В научно-технической литературе практически нет данных о влиянии на кинетику и уровень остаточных напряжений при отверждении ЭДО MM_{cp} , ММР, содержания 1-ой низкомолекулярной фракции и начальной структурной неоднородности (содержание ассоциатов).

Экспериментальная часть

Для определения кинетики нарастания и уровня остаточных напряжений использовали кон-

сольный метод (ГОСТ 13036—67), основанный на измерении деформации упругой подложки из Ст.3 размером 100x10x0,35 мм при отверждении эпоксидного покрытия (метод А.Т. Санжаровского). Кинетику роста напряжений определяли в изотермическом режиме отверждения ЭДО при 25°C в течение 24 часов.

В качестве объектов исследования выбрали ЭДО отечественных марок ЭД-20 и ЭД-16 (ГОСТ 10587-84), а также импортные образцы марок DER-330 и DER-332 (фирма Dow Chemical), являющиеся практически чистыми диглицидиловым эфиром бисфенола А (ДГЭБА) (содержание 1-ой фракции составляет соответственно 92 и 99,2 масс. %) и их смеси с регулируемой MM_{cp} , ММР и содержания ассоциатов.

ЭДО отверждали жидким алифатическим отвердителем аминного типа – триэтилентетрамин (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.

Обсуждение результатов

На рис 1 приведены кинетические кривые нарастания напряжений при отверждении ЭДО и их смесей.

Время резкого нарастания напряжений полностью согласуется со временем гелеобразования ЭДО при отверждении (марки DER-332 и DER-330). Индукционный период зависит от молекулярных характеристик и содержания ассоциатов ЭДО.

Максимальные значения остаточных напряжений (~12,4 МПа) были получены для образцов ЭДО с наименьшей молекулярной массой и наибольшим содержанием 1-ой низкомолекулярной

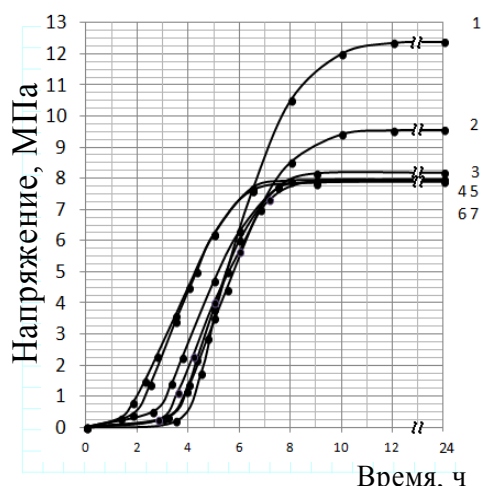


Рис. 1 – Кривые нарастания напряжений ЭДО и их смесей от времени отверждения: 1 - DER-332; 2 - DER-330; 3 - 10 об. % DER-330 + 90 об. % ЭД-20; 4 - 70 об. % DER-330 + 30 об. % ЭД-16; 5 - 50 об. % DER-330 + 50 об. % ЭД-16; 6 - 50 об. % ЭД-20 + 50 об. % ЭД-16; 7 - ЭД-16

фракции – для ЭДО марки DER-332 ($MM_{cp} = 340$ г/моль и $MMP \approx 1$, содержание 1-ой низкомолекулярной фракции $\sim 99\%$ и ассоциатов $\sim 0,05$ об. д.).

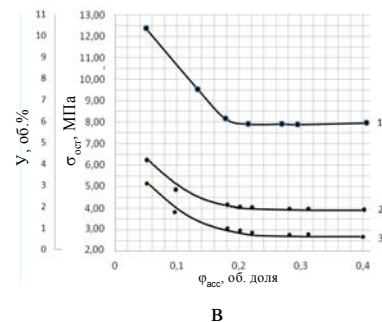
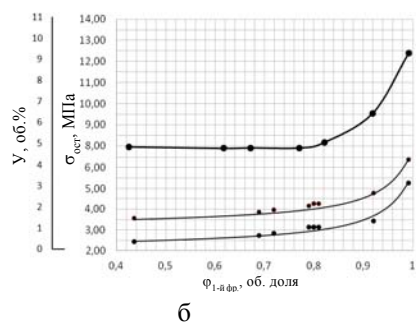
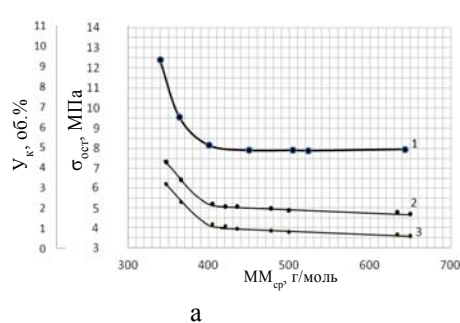


Рис. 2 – Зависимости остаточных напряжений (1) и Y_r (2) и $Y_{нг}$ (3) ЭДО и их смесей при отверждении от MM_{cp} (а), содержания 1-й фракции (б) и количества ассоциатов (в)

Впервые были изучены кинетика и уровень остаточных напряжений при отверждении ЭДО с разным содержанием ассоциатов ($\phi_{асс.}$). Ассоциация молекул ЭДО главным образом определяется их способностью к образованию водородных связей за счет ОН - групп. Данные о структуре, строении, размерах и содержании ассоциатов в ЭДО в зависимости от молекулярной массы эпоксидных олигомеров приведены в работе [5]. Установлено, что содержание ассоциатов возрастает с 0,5 до 80 об. % с увеличением MM_{cp} ЭДО от 340 до ~ 1000 г/моль. Следует учитывать, что гетерогенность структуры ЭДО может возникать при увеличении MM_{cp} более 1000 г/моль в результате потери растворимости макромолекул в низкомолекулярных фракциях ЭДО.

Зависимость остаточных напряжений для ЭДО и их смесей от содержания ассоциатов представлены на рис. 2в.

В олигомере DER-332 ($MM_{cp} = 340$ г/моль) доля ассоциатов не превышает 0,05 об. д. и с увеличением MM_{cp} она возрастает, достигая для ЭД-16

Обобщенные зависимости остаточных напряжений ЭДО от MM_{cp} , содержания 1-ой фракции и ассоциатов представлены на рис. 2 а, б, в.

Зависимость на рис.2а хорошо коррелирует с зависимостями усадки при времени начала гелеобразования ($Y_{нг}$) и гелеобразования (Y_r). На кривых можно выделить два участка: первый с MM_{cp} - от 340 до 450 г/моль, на котором $\sigma_{ост}$ изменяются от 8 до 12,4 МПа и второй с $MM_{cp} \geq 450$ г/моль, где $\sigma_{ост}$ практически не изменяются ($\sim 8,0$ МПа). Наибольшее значение остаточного напряжения наблюдается при MM_{cp} равной 340 г/моль для ЭДО марки DER-332. При увеличении MM_{cp} от 340 до 450 г/моль $\sigma_{ост}$ снижаются в $\sim 1,5$ раза, при этом следует отметить, что конечная усадка системы снижается всего на 0,3 об. %.

Остаточные напряжения зависят от содержания 1-ой низкомолекулярной фракции (рис.2б). Необходимо отметить, что до 0,8 об. д. содержания 1-ой фракции ($\phi_{1-фр.}$) в ЭДО $\sigma_{ост}$ практически не изменяются, а при ее дальнейшем увеличении (более 0,8 об. д.) они возрастают с 8 до 12,4 МПа.

($MM_{cp} = 720$ г/моль) - 0,42 об. д. При кубической упаковке ассоциатов в объеме ЭДО при их содержании равным $\sim 0,255$ об. д. начинает формироваться квазинепрерывный каркас [6], что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Усадка ЭДО при отверждении снижается в интервале содержания ассоциатов - от 0,05 до 0,2 об. д. , а затем практически не изменяется при увеличении содержания ассоциатов до 0,42 об. д.

Следует отметить, что чем больше объемная доля ассоциатов, тем быстрее идет процесс организации трехмерной пространственной структуры при отверждении ЭДО и их смесей аминами, а напряжения снижаются.

Таким образом, показана связь кинетики и уровня остаточных напряжений с усадкой ЭДО при отверждении, молекулярными характеристиками и гетерогенностью структуры.

Выводы

Впервые изучены кинетика и уровень остаточных напряжений при отверждении ЭДО и приве-

дены обобщенные зависимости остаточных напряжений от молекулярных характеристик и гетерогенности структуры ЭДО.

При изучении напряжений, возникающих в ЭДО, важно учитывать структурный аспект и топологическое строение полимера при отверждении.

Показано, что кинетика и уровень напряжений, полученные консольным методом, составляют 8-12 МПа в зависимости от MM_{cp} , ММР и содержания ассоциатов. Установлено, что с увеличением молекулярной массы (с 340 до 643 г/моль), содержания ассоциатов (с 0,05 до 0,20 об. д.) и уменьшением содержания 1-й фракции (с 1,0 до 0,8 об. д.) в ЭДО и их смесях остаточные напряжения уменьшаются с 12 до 8 МПа.

Литература

1. Санжаровский, А.Т. Методы определения механических и адгезионных свойств полимерных покрытий. /А.Т. Санжаровский. — М.: Наука, 1974.-274 с.
2. Межиковский, С. М. Химическая физика отверждения олигомеров. / С. М. Межиковский, В. И. Иржак - М.: Наука, 2008. - 269 с.
3. Суриков, П.В. Влияние молекулярной массы и молекулярно-массового распределения на реологические свойства эпоксидных олигомеров/ Суриков П.В., Трофимов А.Н., Кохан Е.И., Щеулова Л.К., Симонов-Емельянов И.Д. // Пластические массы, 2009, № 9. — С. 3 - 6.
4. Симонов-Емельянов, И.Д. Влияние молекулярных характеристик и начальной структурной неоднородности эпоксидных олигомеров на кинетику усадки при отверждении / Симонов-Емельянов И.Д., Алексимов Н.В., Трофимов А.Н., Суриков П.В., Хомяков А.К.// Пластические массы. - 2010-№12, С.13-17
5. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров/ В.Г. Хозин. — Казань: ПИК «Дом печати», 2004. — 446с.
6. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композиционных материалов. / Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. - Липецк, НПО ОРИУС, 1994,. 154с.

© **И. Д. Симонов-Емельянов** – д.т.н., зав. каф. переработки пластмасс ФГБОУ ВПО «МГУТХТ им. М.В. Ломоносова» г. Москва, **А. Н. Трофимов** – к.т.н, ген. дир. ОАО «НПО Стеклопластик» пос. Андреевка Московская обл.; **Н. В. Алексимов** – асп. каф. переработки пластмасс ФГБОУ ВПО «МГУТХТ им. М.В. Ломоносова» г. Москва; **Т. Р. Дебердеев** – д. т. н., проф., зав. каф. технологии переработки пластмасс и композитных материалов КНИТУ, deberdeev@mail.ru.