

УДК678.01:547.233.3:678.686

Структура і властивості

Вплив співвідношення вихідних реагентів на реокінетику та в'язкопружні властивості отвердненого аміном епоксидного олігомеру

*М.Г. Ткаліч, Л.А. Горбач, В.П. Шумський, І.П. Гетьманчук, О.О. Бровко*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Методами реокінетики та динамічного механічного аналізу досліджено реокінетичні та в'язкопружні властивості епоксидної композиції на основі епоксидіанової смоли ЕД-20 та амінного отверджувача за різного співвідношення компонентів. Досліджено композиції за співвідношень смоли та отверджувача, рівних 8:1, 10:1 та 12:1. Встановлено, що за більшої кількості отверджувача в епоксидній композиції досягнення точки гелеутворення відбувається найшвидше. Визначено, що зміна кількості отверджувача супроводжується також зміною температури склування. Показано, що тільки за співвідношення компонентів, рівного 10:1, епоксидна композиція забезпечує оптимальний баланс реокінетичних, технологічних і фізико-механічних параметрів.

Ключові слова: епоксиди, реокінетика, гель точка, в'язкопружні властивості.

Вступ.

Спираючись на попередній досвід і сучасні літературні дані, можна стверджувати, що ефективними полімерними матрицями при отриманні нових адгезивів завдяки своїм хорошим адгезійним та ізоляційним властивостям, хімічному та термічному опору є такі, що синтезовані на основі епоксидних смол [1, 2]. Добре відомо також, що адгезійні властивості полімерних клейових композицій залежать від таких чинників як функціональність складових компонентів, їхнє співвідношення, умови перебігу хімічних реакцій тощо [2–5]. Проте при формуванні сітчастих полімерів їхня топологія й характеристики визначаються значною мірою хімічною будовою та функціональністю отверджувача, його співвідношенням з олігомерною компонентою, що зумовлює певні умови тверднення й визначає структурну однорідність і густину зшивання просторової сітки, а також фізико-механічні характеристики клейових композицій в цілому. Враховуючи той факт, що стехіометричне співвідношення епоксид/амін, як правило, не забезпечує бажані властивості кінцевого матеріалу, на практиці використовують емпірично підібрані співвідношення.

Відомо, що утворення тривимірної епоксидної сітки – це складний процес, який супроводжується зростанням в'язкості реакційної суміші. Оскільки саме швидкість отверднення визначає кінцеву топологію епоксидної сітки, тому було необхідно встановити оптимальні умови, що забезпечують найбільш ефективні

властивості епоксидним адгезивам [2–6]. Як показано в роботах [7–12], за допомогою реокінетичних досліджень знаходять ці оптимальні (температурно-часові) умови перебігу реакції отверднення, більше того, визначають характерні етапи утворення тривимірної структури, що з достатньою достовірністю забезпечує контроль перебігу процесу зшивання як на початкових стадіях, так і до моменту початку гелеутворення та формування просторової сітки [11–14].

Тому метою роботи було дослідити вплив співвідношення епоксидного олігомеру (смоли ЕД-20) та отверджувача триетаноламіну (ТЕА) на реологічні та в'язкопружні властивості отвердненої епоксидної композиції.

Експериментальна частина.

Об'єктом дослідження була епоксидна сітка на основі епоксидіанової смоли ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). Як отверджувач використовували ТЕА, який, як показали попередні дослідження [6], забезпечує формування малодфектної тривимірної сітки. Структурні формули вихідних компонентів наведено на рис. 1.

З метою визначення оптимального співвідношення епоксидного олігомеру ЕД-20 і отверджувача ТЕА та встановлення часових режимів початкових стадій процесу отверднення проведено реологічні та фізико-механічні дослідження композиції за співвідношень ЕД-20:ТЕА, рівних 8:1; 10:1 і 12:1 ваг.ч. відповідно.

Зразки у вигляді вільних плівок за зазначених вище

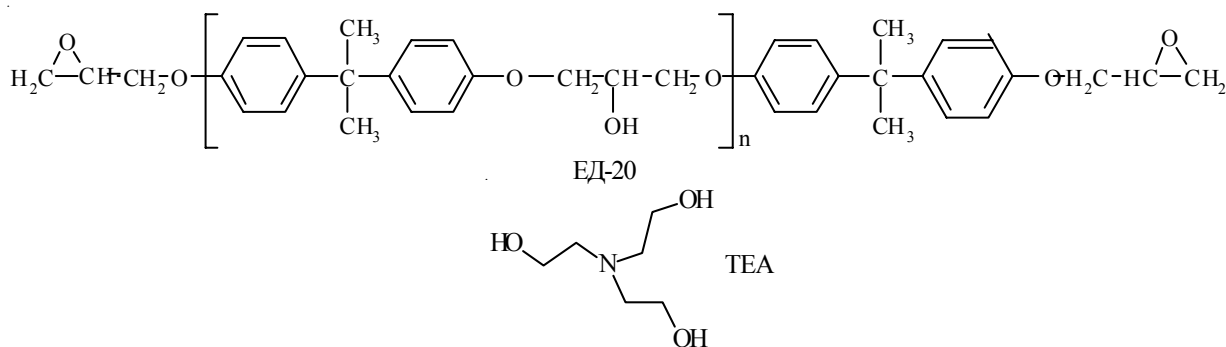


Рис. 1. Вихідні складові клейової епоксидної композиції

співвідношень ЕД-20 і ТЕА отримували у скляній формі, що складалася з двох пластин, попередньо оброблених антиадгезивом – розчином диметилдихлорсилану в толуолі: товщина зразка, яку задавали тефлоновими прокладками, становила 150 мкм. Формування епоксидної сітки проводили протягом 16 год. за температури 100 °С без попереднього вакуумування.

Всі вихідні сполуки було придбано у Sigma-Aldrich (Alsi, Київ).

Для встановлення часового режиму початкових стадій процесу отверднення досліджували кінетику отверднення епоксидних олігомерів на вискозиметрі постійного напруження зсуву ВПН-02 з робочим вузлом «циліндр – циліндр» за сталої температури 100 °С. Реокінетичні залежності отверднення ЕД-20 розраховували за даними зміни в'язкості (η) від часу отверднення композиції.

Температурні залежності, а саме динамічний модуль пружності (E'), модуль втрат (E'') і коефіцієнт

механічних втрат ($\text{tg } \delta$) плівкових зразків вивчали за допомогою методу динамічного механічного аналізу (ДМА), використовуючи динамічний механічний аналізатор Q800 (TA Instruments, США). Вимірювання проводили за частоти вимушених синусоїдальних коливань 10 Гц в інтервалі температур 25–180 °С. Швидкість нагрівання становила 3 гр./хв. Розміри досліджуваних зразків становили 50,0x4,0x0,15 мм відповідно.

Густину зразків вільних плівок визначали за допомогою методу гідростатичного зважування. Вимірювання маси приладом Radwag WPS 60/18C:C/2 на повітрі становить 0,0001г, а в середовищі ізооктану 0,001г.

Повноту зшивання композитів визначали за вмістом у зразку гель-золь фракції за допомогою апарата Сокслета [15].

Результати дослідження та їх обговорення.

Результати реокінетичних досліджень для визначення характерних точок, що встановлюють часові параметри початкових стадій процесу отверднення ЕД-20, наведено на рис. 2.

Як видно з рисунка, реокінетичні криві мають типову форму, аналогічну наведеним у роботах [7–12, 14]. На реокінетичних кривих можна виділити три характерні ділянки, які відповідають певним стадіям: І-ша стадія (практично лінійна ділянка) характеризує істотні зміни в'язкості системи в часі, що відбуваються до початку формування тривимірної просторової сітки, оскільки в основному відбуваються хімічні реакції лінійного зростання молекулярного ланцюга до значення $M_n \approx 1000$, що дорівнює довжині кінетичного сегмента для діанових епоксидних олігомерів [7–12, 14]. ІІ-га стадія – перехідна область від точки t_n (часу початку гелеутворення), від якої відбувається поступове зростання в'язкості в часі, до перехідної точки гелеутворення ($t_{\text{гел}}$), що розташовується між ІІ і ІІІ стадіями. На ІІ-ій стадії в інтервалі часу $t_n - t_{\text{гел}}$, імовірно, починають утворюватись розгалужені молекули [16]. У так званий передгелевий період такі розгалужені лінійні полімери здатні розчинятися в реакційному середовищі або в розчинниках, що свідчить про відсутність просторової тривимірної структури в реакційній системі; ІІІ-я стадія відповідає різкому наростанню в'язкості в часі від

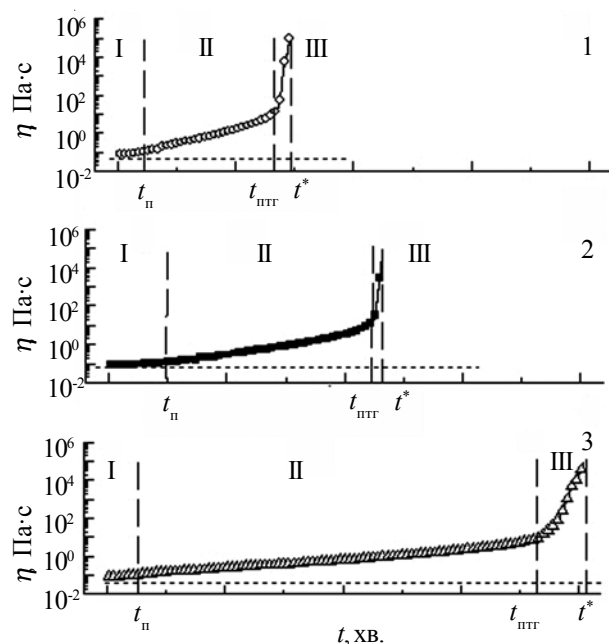


Рис. 2. Реокінетичні криві епоксидної системи ЕД-20:ТЕА за співвідношень компонентів, рівних 8:1(1); 10:1(2) і 12:1(3)

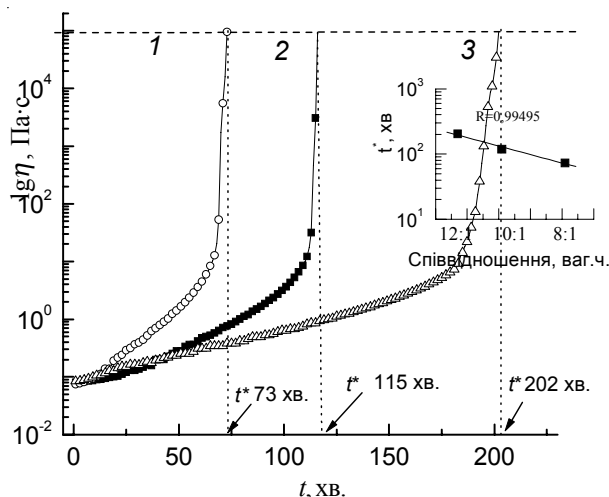


Рис. 3. Залежність в'язкості $\lg(\eta)$ від часу тверднення реакційної системи ЕД-20:ТЕА за співвідношень компонентів, рівних 8:1(1); 10:1(2) і 12:1(3), для визначення часу повної втрати текучості системи (t^*) за першим способом

$t_{\text{пт}}$ до t^* (точки гелеутворення – втрати текучості) системи.

Характерну перехідну точку гелеутворення $t_{\text{пт}}$ можна отримати перетином екстраполяційних прямих, ділянки I (початкова горизонтальна ділянка) та ділянки III (значне різке зростання в'язкості) [7–12, 14]. Так, на рис. 2. видно, що час настання перехідної точки гелеутворення $t_{\text{пт}}$ істотно змінюється залежно від вмісту отверджувача, причому збільшення його кількості значно скорочує довжину ділянки II-ої стадії.

Раніше в роботах [7–12] було запропоновано різні підходи до обробки реокінетичних даних отверднення епоксидних олігомерів з метою визначення t^* . Нами було вибрано два способи її визначення. За першим способом було побудовано реокінетичні залежності в напівлогарифмічних координатах: в'язкість $\lg(\eta)$ – час отверднення (t) (рис. 3). З формальної умови гелеутворення справжній час гелеутворення (t^*) визначається як час, при якому $\eta \rightarrow \infty$, тому умовно за гел-точку брали час t^* , за який в'язкість системи досягає значення 10^5 Па·с [9].

Час повної втрати текучості системи (t^*) визначали графічно, перетином екстраполяційних горизонтальної та вертикальної прямих за умови, що в'язкість системи вже досягла значення 10^5 Па·с. Визначено, що повна втрата текучості реакційної системи за співвідношень ЕД-20:ТЕА, рівних 8:1; 10:1 і 12:1, становить 73, 115 і 202 хв. відповідно.

За другим способом визначення t^* було побудовано реокінетичні залежності в напівлогарифмічних координатах: відносна в'язкість $\lg(\eta/\eta_0)$ – час отверднення (t) (рис. 4), як це було запропоновано авторами [10–12].

Характерну перехідну точку гелеутворення t^* за цим способом отримували перетином екстраполя-

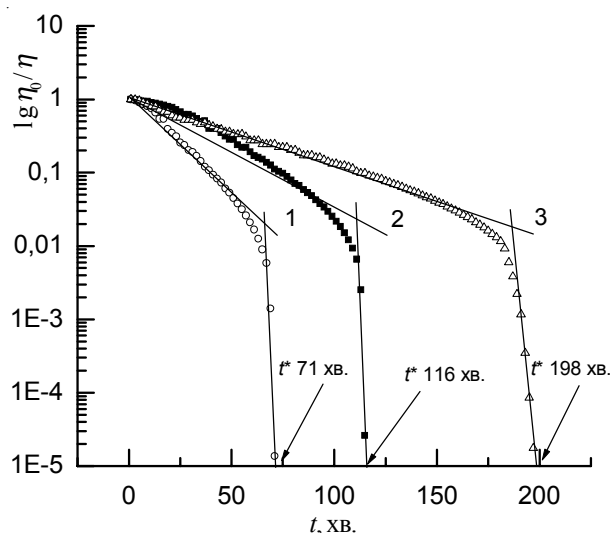


Рис. 4. Залежність відносної в'язкості $\lg(\eta_0/\eta)$ від часу тверднення реакційної системи ЕД-20:ТЕА за співвідношень компонентів, рівних 8:1(1); 10:1(2) і 12:1(3), для визначення часу повної втрати текучості системи (t^*) за другим способом

ційних прямих, початкової горизонтальної ділянки та ділянки зі значним різким зростанням в'язкості. За другим способом визначено, що час повної втрати текучості (t^*) реакційної системи за співвідношень ЕД-20:ТЕА, рівних 8:1(1); 10:1(2) і 12:1(3), становить 71, 116 і 198 хв. відповідно.

З наведених рис. 3 та 4 видно, що відмінності між двома способами розрахунку t^* не перевищують 2%.

Після повної втрати текучості, коли на III-ій стадії система досягає t^* , продовжується формування безперервної тривимірної епоксидної полімерної сітки. Швидкість формування просторової сітки (кут нахилу на кривих рис. 4) також залежить від вмісту отверджувача ТЕА і зростає з його збільшенням.

Встановлено кількісну залежність часових параметрів отверднення t^* від концентрації отверджувача ТЕА ($C_{\text{ТЕА}}$) в реакційній суміші ЕД-20:ТЕА, що може бути описано рівнянням:

$$\lg t^* = 3,29 - 0,13 C_{\text{ТЕА}} \quad (1)$$

де: $C_{\text{ТЕА}}$ – концентрація отверджувача, % ваг. Наведені цифрові значення параметрів рівняння залежать від температури отверднення та дійсні тільки для температури 100 °С.

Більше того, процес отверднення на III-ій стадії не закінчується, а продовжується ще досить довго на IV-й стадії після точки t^* (ця стадія не наведена на рисунках) з формуванням повністю зшитої отвердненої системи [10–12].

Але, при досягненні мети роботи важливо було не тільки отримати інформацію про кінетику отверднення ЕД-20:ТЕА на початкових стадіях процесу (I–III стадії), а й дослідити методом ДМА особливості структуроутворення та фізико-технічні властивості зшитої

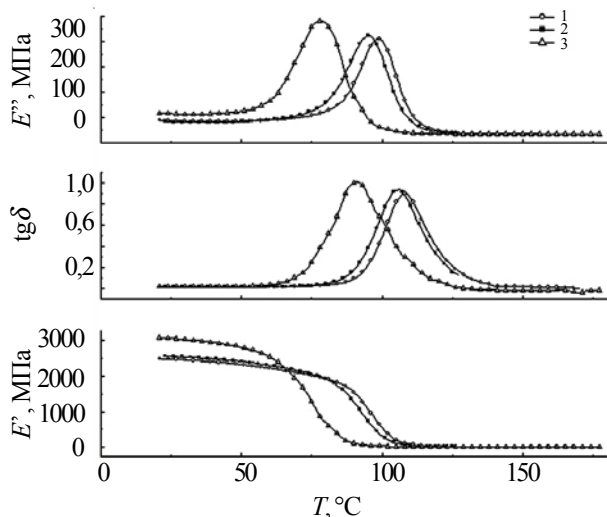
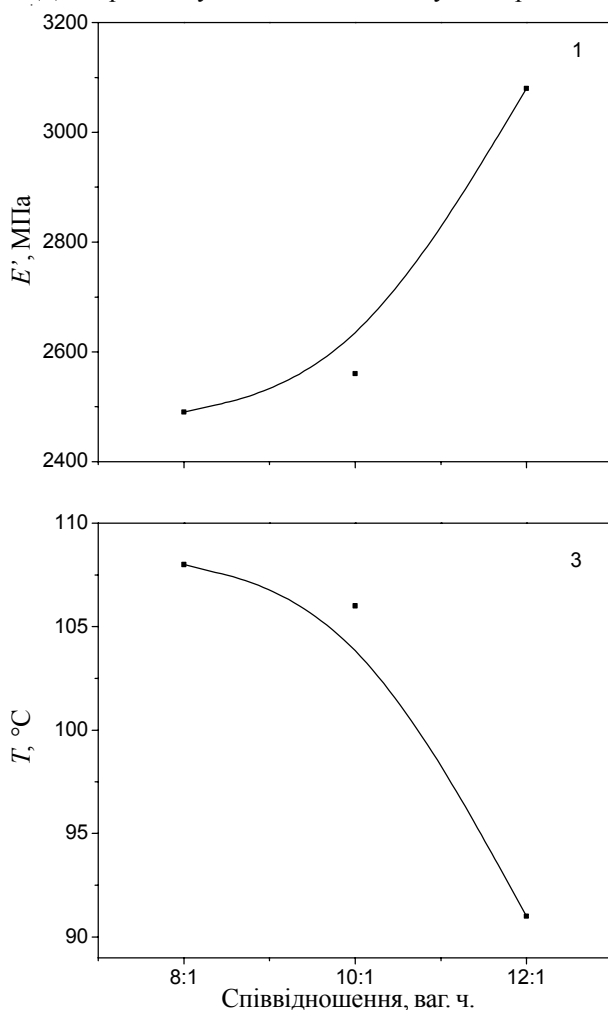


Рис. 5. Температурні залежності модуля втрат (E''), $\text{tg}\delta$ та модуля пружності (E') епоксидної системи ЕД-20:ТЕА за співвідношень компонентів, рівних 8:1; 10:1(2) і 12:1(3)

системи.

Для зразків у вигляді плівок було отримано



залежності модуля пружності (E'), тангенса кута механічних втрат ($\text{tg}\delta$) і модуля втрат (E'') від температури (рис. 5).

Як видно з рисунка, для епоксидної системи за співвідношень ЕД-20:ТЕА, рівних 8:1 і 10:1, значення модуля пружності і температури склування (2490 і 2560 МПа та 108 і 106 °С відповідно) приблизно рівні, а за співвідношення ЕД-20:ТЕА, рівного 12:1, істотно відрізняються: модуль пружності збільшується до 3080 МПа, а температура склування зменшується до 91 °С.

Використовуючи експериментальні значення рівноважного модуля пружності (E'_∞), які брали за температури, вищої за температуру склування ($T_{ск}$) на 50 °С, і питомої густини зразків, за емпіричним рівнянням для густозшитих полімерів [17] було обчислено значення відносної молекулярної маси відтинків між вузлами зшивання (M_c):

$$\lg\left(\frac{E'_\infty}{3}\right) \approx 6 + \frac{393 \cdot \rho}{M_c}, \quad (2)$$

де: E'_∞ – рівноважний динамічний модуль Юнга, Па, а ρ – густина полімеру, г/см³.

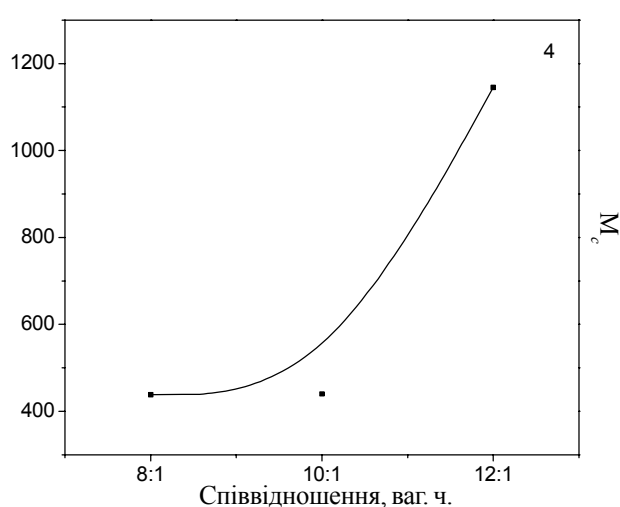
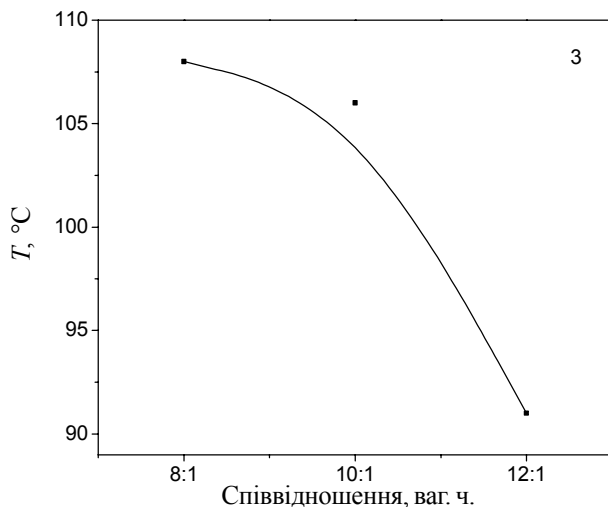
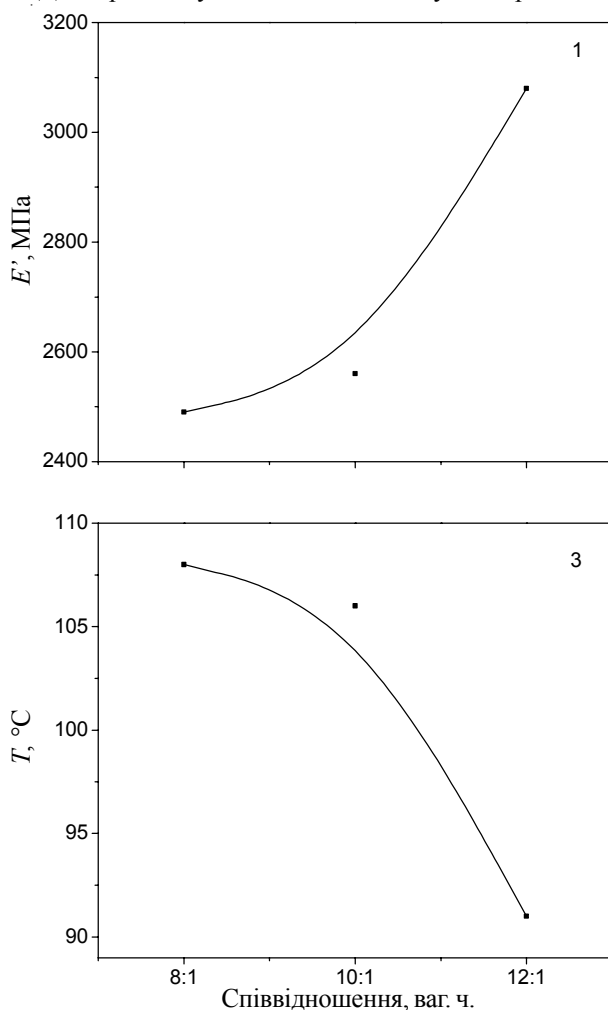


Рис. 6. Залежність модуля пружності (E'), рівноважного модуля пружності (E'_∞), температури склування (T_c) та M_c за різних співвідношень ЕД-20:ТЕА

Таблиця. Структурні параметри отвердненої епоксидної системи

Склад реакційної системи, ваг.ч		M_c	ρ , г/см ³	E' , МПа	E'_{∞} , МПа	T_c , °C
ЕД-20	ТЕА					
8	1	532	1,2003	2490	18,100	108
10	1	481	1,1843	2560	17,520	106
12	1	1145*	1,1867	3080	6,003	91

* за формулою (3).

Проте для композиції за співвідношення ЕД-20:ТЕА, рівного 12:1, рівняння (2) не дало розумних значень, тому для розрахунків використовували рівняння (3), запропоноване для каучукоподібних полімерів [17]:

$$E'_{\infty} = \frac{3\rho RT}{M_c}, \quad (3)$$

де: E'_{∞} – рівноважний динамічний модуль Юнга, Па, а ρ – густина полімеру, г/см³.

Проведена екстракція показала, що вміст частки золю (розчинної в ацетоні частки полімеру) не перевищує 2,0 %, це свідчить про утворення зшитих епоксидних структур.

У таблиці наведено розраховані на основі експериментальних результатів структурні параметри отвердненої епоксидної системи.

На рис. 6 спостерігаємо чітку кореляцію залежності в'язкопружних властивостей від кількості отверджувача

за всіх співвідношень компонентів.

Добре видно, що концентрація отверджувача ТЕА істотно впливає на структурні параметри епоксидного композиту. Показано, що композит із найменшою концентрацією отверджувача утворює найменш зшиті структури, має найнижчу T_c та найбільшу M_c .

В результаті експериментальних досліджень було встановлено, що за концентрації 10:1 ваг.ч. отверджувача ТЕА показники структурних і в'язкопружних характеристик епоксидної матриці оптимальні і формується матеріал з необхідною ρ , T_c та M_c (рис.6, таблиця). Тому для подальших наших досліджень було обрано саме співвідношення ЕД-20:ТЕА, рівне 10:1 ваг.ч.

Висновки.

Запропоновано рівняння встановлення кількісної залежності часових параметрів отверднення від концентрації отверджувача в реакційній суміші, яке дійсне за температури 100 °C.

Встановлено, що за різних співвідношень вихідних реагентів ЕД-20 і ТЕА в'язкопружні характеристики отвердненої епоксидної композиції значно різняться.

Визначено, що за співвідношення ЕД-20:ТЕА, рівного 10:1, система має необхідні показники структурних і в'язкопружних характеристик для подальших досліджень.

Експериментально визначені часові та температурні межі початкової стадії процесу гелеутворення буде застосовано при подальшому дослідженні в'язкопружних та адгезійних властивостей епоксидної сітки.

Література

1. Чернин И.З., Смахов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. – 232 с.
2. Уорд Т., Бринкли А., Шеридан М., Кёниг П. В кн.: Адгезивы и адгезионные соединения. – М.: Мир, 1988. – С. 49–58.
3. Ehlers J.-E., Rondan N.G., Huynh L.K., Pham H., Marks M., Truong T.N. Theoretical study on mechanisms of the epoxy amine curing reaction // *Macromol.* – 2007. – 40, No.12- P.4370-4377
4. Омальченко С.И., Бокало Г.А., Запунная К.В. Влияние соотношения исходных реагентов на процесс отверждения епоксидного олигомера триэтанолпминотитанатом // *Высокомоле. соед.*-1978. – 20, №10. – С.734-737.
5. Запунная К.В., Липатов Ю.С., Тодосийчук Т.Т., Яценко Л.Н., Кривченко Г.Н., Горбатенко А.Н. Влияние кинетики отверждения эпоксиуретановых адгезивов на прочность клеевых соединений // *Пласт. массы.* – 2006. – №9. – С. 16-20.
6. Ткалич М.Г., Горбач Л.А., Бровко О.О. Вплив функціоналізованих силіційвмісних компонентів на кінетику тверднення епоксидної смоли // *Полімер. журн.* – 2014. – 36, № 2. – С.134-139.
7. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. –М.: Химия, 1985. – 285 с.
8. Межиковский С.М., Иржак В.И. Химическая физика отверждения олигомеров. –М.:Наука, 2008. – 269 с.
9. Malkin A.Y., Kulichikhin S.G. Rheokinetics: Rheological Transformation in Synthesis and Reaction of Oligomers and Polymers. –John&Sons, Incorporation, 1998. – 326 p.
10. Тараненко Е.В., Кандырин Л.Б. Реологические свойства и реокінетика отверждения модифицированных терморективных олигомеров // *Вестник МИТХТ.* –2008. –3, №1. – С.82-88.
11. Жаворонок Е.С., Чалых А.Е., Колесникова Е.Ф. Влияние природы и функциональности епоксидных олигомеров на реокінетику их отверждения // *Пласт. массы.* –2013. –№4. – С.16-20.
12. Куличихин С.Г., Нечитайло Л.Г., Герасимов И.Г., Кожина В.А., Зайцев Ю.С., Яровая Е.П. Реокінетика гелеобразования при взаимодействии эпоксидиановых олигомеров с ароматическим диамином // *Высокомолекуляр. соединения. Сер.А.* –1989. – 31, № 12. – С. 2538-2543.
13. Richter E.B., Macosko C.W. Viscosity changes during

isothermal and adiabatic network polymerization // Polym. Eng. Sci. – 1980. – 20, №7 – P. 921–927.

14. Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Балашов И.Н., Казаков С.И., Малкин А.Я. Реокинетика отверждения и изменение свойств фенол-уретановой композиции. Сопоставление результатов, полученных различными методами // Высокомолекуляр. соединения. – 2001. –

43, № 8. – С. 1331-1339.

15. Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. Куренкова М.А. - М.: Химия, 1995. – 256 с.

16. Берлин А.А. и др. Акриловые олигомеры и материалы на их основе - М.: Химия, 1983. – 386 с.

17. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. - New York, 1974.

Надійшла до редакції 19 грудня 2014 р.

Влияние соотношения исходных реагентов на реокинетику и вязкоупругие свойства отвержденного амином эпоксидного олигомера

М.Г. Ткалич, Л.А. Горбач, В.Ф. Шумский, И.П. Гетманчук, А.А. Бровко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Методами реокинетики и динамического механического анализа исследовано реокинетические и вязкоупругие свойства эпоксидной композиции на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 и аминного отвердителя с разным соотношением компонентов. Исследовано композиции с соотношениями смолы и отвердителя, равными 8:1, 10:1 и 12:1. Установлено, что при большем количестве отвердителя в эпоксидной композиции достижение точки гелеобразования происходит за наименьшее время. Определено, что изменение количества отвердителя сопровождается также изменением температуры стеклования. Показано, что только при соотношении компонентов, равном 10:1, эпоксидная композиция обеспечивает оптимальный баланс реокинетических, технологических и физико-механических параметров.

Ключевые слова: эпокси́ды, реокинетика, гелевая точка, вязкоупругие свойства.

The influence of ratio of reagents on the rheokinetics and viscoelastic properties of epoxy resin cured with amine hardener

M. G. Tkalych, L. A. Gorbach, V. P. Shumskiy, I. P. Getmanchuk, O. O. Brovko

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48 Kharkiv's'ke shose, 02160 Kyiv, Ukraine

By using rheokinetic and dynamic mechanical analysis methods the rheokinetic and viscoelastic properties of epoxide based on the epoxy resin ED-20 and amine hardener in different ratios were investigated. The ratios of epoxy resin and hardener 8:1, 10:1, and 12:1 were taken. It was found that reaching gel point was the fastest for the most significant content of hardener, whereas with decreasing of content of hardener much more time was needed to reach gel point that also led to the decrease in a density of crosslinks. The increasing of hardener amount was defined to be followed by the increasing of glass temperature. In the ratio only 10:1 the epoxy composition was shown to provide the optimal balance of the technologic, rheokinetic, and physic-mechanical parameters.

Key words: epoxies, rheokinetic, gel point, viscoelastic properties.