

УДК 544.23.022

И.Е. Пчелинцев^{1,2*}, И.Н. Сенчихин², Е.С. Жаворонок³¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, РФ, 125047, Москва, Миусская пл., д.9² Институт Физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, РФ, 119071, Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4³ Московский технологический университет (кампус МИТХТ), РФ, 119571, Москва, пр. Вернадского, 86*e-mail: ip76cor@gmail.com

РЕЖИМ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИ-АМИННЫХ КОМПОЗИЦИЙ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТРАНСТВЕННО-СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Методом динамического механического анализа (ДМА) в широком диапазоне температур исследованы пространственно-сшитые полимеры на основе дианового эпоксидного олигомера (ЭО) и алифатического олигоаминного отвердителя. Режим отверждения и доотверждения этих полимеров предложено выбирать на основании температурно-временных диаграмм (ТТТ, time-temperature-transformation), в две стадии. Правильно выбранный двухстадийный режим позволяет получать полностью отвержденные материалы со стабильными воспроизводимыми свойствами.

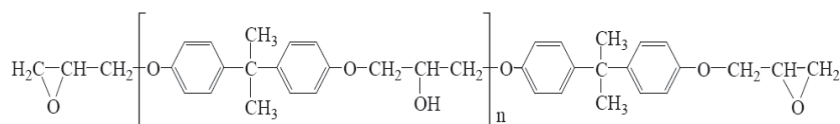
Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, отверждение, ТТТ-диаграммы, стеклование, пространственно-сшитые полимеры, механические свойства, динамический механический анализ.

Введение. Эпоксидные олигомеры (ЭО) на сегодняшний день являются одним из самых востребованных классов высокомолекулярных соединений и широко используются во многих областях современной промышленности и научно-исследовательской деятельности [1, 2]. Наиболее распространенными среди них являются диановые ЭО [2]. Известно, что в процессе отверждения эпоксидные системы на основе диановых ЭО способны переходить в стеклообразное состояние [3], в результате чего химические процессы резко тормозятся. Вследствие этого формируются недоотвержденные стеклообразные материалы, содержащие определенное количество непрореагировавших функциональных групп. Время перехода в стеклообразное состояние реагирующей системы можно оценить по так называемым ТТТ-диаграммам (time-temperature-transformation), представляющим собой корреляции между временем, соответствующим различным изменениям в системе (например, гелеобразованию или стеклованию), и постоянной температурой отверждения, при которой это время было получено [4, 5]. Однако, ТТТ-диаграммы могут дать информацию не только о времени стеклования, но и о температуре, выше которой следует нагреть систему для достижения близкой к 100% конверсии, а также времени, необходимого для этого. Другими

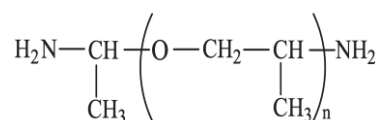
словами, по ТТТ-диаграммам можно обоснованно прогнозировать режим доотверждения эпоксидных композиций. При этом в качестве критерия окончания первой стадии (собственно отверждения), можно использовать время, соответствующее достижению как стеклования, так и гелеобразования и иных состояний системы. В связи с этим возникает вопрос: влияет ли выбор указанного критерия на степень отверждения и свойства полностью отвержденных систем, или нет. Таким образом, целью настоящей работы было исследование механических свойств полностью отвержденных по различным двухстадийным режимам эпокси-аминных систем, и установление факта влияния режима отверждения на эти свойства.

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования были выбраны: диановый ЭО марки Epikote 828 (**E828**, Hexion) с $M_n = 376$ и $f_{ЭП} = 1.99$ и олигооксипропилендиамин марки Jeffamine D-230 (**J230**, Huntsman) с $M_n = 230$ и $f_{NH} = 3.99$. Отвердитель был выбран из соображений его эффективного действия при комнатной температуре, низкой вязкости, летучести, а также стойкости к карбонизации (воздействию углекислого газа). Структурные формулы эпоксидного олигомера и отвердителя приведены ниже:

Epikote 828

 n – степень полимеризации

Jeffamine D-230



Предварительно диановый ЭО выдерживали в вакуумном термощкафу при 60°C в течение 3 часов (для удаления возможных кристаллитов). Образцы для отверждения готовили путем смешения ЭО со стехиометрическим количеством диамина при естественных условиях, затем эпокси-аминную смесь вакуумировали (для удаления пузырьков воздуха), после чего готовили пленки толщиной 1–2 мм методом полива. За время начала реакции принимали момент добавления отвердителя в индивидуальный эпоксидный олигомер. Отверждение проводили в две стадии. На первой (предотверждение) реакцию способные композиции выдерживали при постоянных температурах 8 ± 2 , 20 ± 1 и 60 ± 1 °C до времени t_1 , при котором завершается перестройка надмолекулярной структуры исходной эпокси-аминной системы [6, 7]; времени t_{gel} , соответствующего гелеобразованию, а также времени t_g , соответствующего переходу в стеклообразное состояние. Время и температуру второй стадии (доотверждения) для получения предельно сшитой системы определяли по ранее полученным ТТТ-диаграммам [5].

Исследования проводили с использованием динамического механического анализатора DMA Q-800 TA Instruments [8] в температурном диапазоне от 0 до +130 °C при скорости нагрева $w^+=3$ °C/мин в атмосфере сухого воздуха. Эксперименты проводили на одинарном кантилеверном зажиме в динамическом режиме с наложением изгибных деформаций с силой 0.1 Н, амплитудой 30 мкм и частотой 1 Гц. Обработку данных выполняли с помощью пакета программ TA Universal Analysis 2000 (V.4.4.).

Результаты. Были получены и проанализированы полностью отвержденные образцы на основе системы E828 – J230, отличающиеся выбором структурно обусловленного двухстадийного режима отверждения по ранее полученной ТТТ-диаграмме. Динамический механический анализ позволил получить ряд температурных зависимостей модулей упругости (рис. 1а) и потерь (рис. 1б), из которых были определены значения температуры стеклования. Термограммы имеют традиционный для аморфных полимеров, переходящих при повышении температуры из стеклообразного в эластическое состояние, вид [9]. Переход исследованных нами образцов из стеклообразного состояния в высокоэластическое наблюдается в температурном интервале 70–120 °C с отчетливо выраженной областью уменьшения динамического модуля упругости и экстремальным возрастанием модуля потерь.

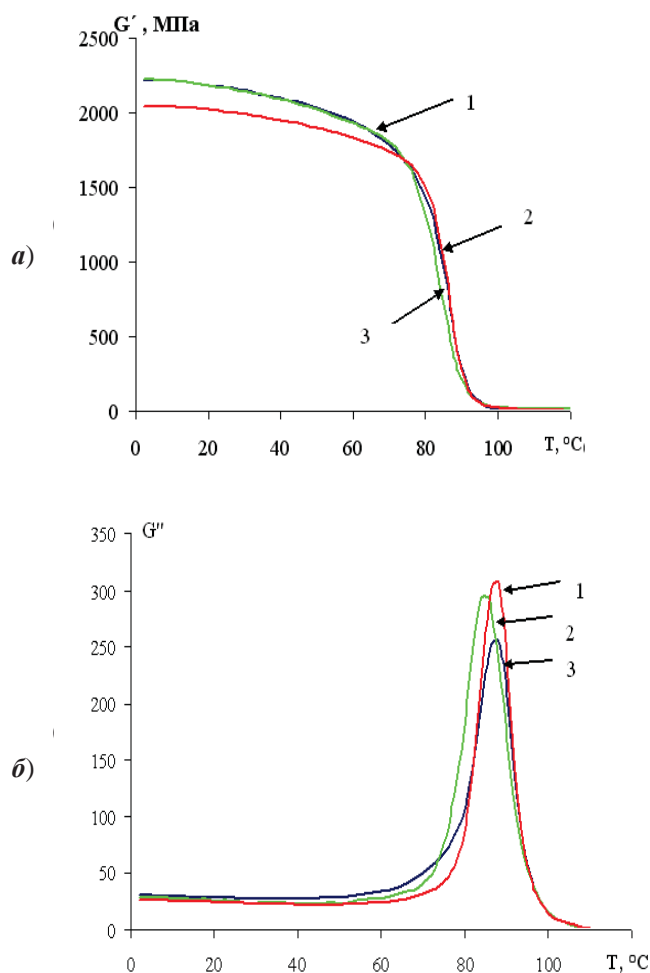


Рис 1. Типичные температурные зависимости модуля упругости (а) и модуля потерь (б) эпокси-аминных полимеров с температурой предотверждения 1 – 8, 2 – 22 и 3 – 60°C.

В работе показано, что для образцов, полученных по выбранным двухстадийным режимам отверждения, нет принципиального различия в значениях температуры стеклования и модулей упругости/ потерь. Таким образом, обоснованно выбранное двухстадийное отверждение позволяет получать полностью отвержденные материалы со стабильными воспроизводимыми свойствами и нет необходимости в построении более сложных программ ступенчатого отверждения. Определены стабильные механические свойства исследованной системы Epikote 828 – Jeffamine D-230, которые позволяют оценивать ее применимость для конкретных задач.

Пчелинцев Игорь Евгеньевич, студент факультета естественных наук РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Жаворонок Елена Сергеевна, к.х.н., в.н.с. Московский технологический университет» (кампус МИТХТ), пр. Вернадского, 86, Россия, Москва

Сенчихин Иван Николаевич, к.х.н., с.н.с. ИФХЭ им А.Н. Фрумкина РАН, Россия, Москва

Литература

1. М.Ф. Сорокин, З.А. Кочнова, Л.Г. Шодэ. Химия и технология пленкообразующих веществ. М.: Химия. – 1989. С. 264-315.
2. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты – М.: ООО «Пэйнт-Медиа». – 2006. – 200с.
3. Gillham J.K. Formation and properties of thermosetting and high Tg polymeric materials// Polymer Engineering and Science. – 1986. – V.26, №20. – P.1429-1433.
4. Enns J.B. , Gillham J.K. , Time-Temperature-Transformation (TTT) cure diagram : modeling the cure behavior of thermosets // J. Appl. Polym Sci. – 1983. – V.28. – P.2567-2591.
5. И.Н. Сенчихин, Е.С. Жаворонок, В.И. Ролдугин. ТТТ-диаграммы отверждающихся эпоксиаминных смесей на основе дианового и алифатического эпоксидных олигомеров// Вестник Московского городского педагогического университета, 2011 – Т.2, №8. – С.22-29.
6. И.Н. Сенчихин, Е.С. Жаворонок, В.В. Высоцкий, В.И. Ролдугин. Исследование отверждения эпокси-аминных смесей методами динамического светорассеяния и дифференциальной сканирующей калориметрии. – Журнал Физической Химии. – 2013. – Т.87, №1. – С.117-120.
7. И.Н. Сенчихин, Е.С. Жаворонок, В.В. Высоцкий, О.Я. Урюпина, В.И. Ролдугин. Агрегация макромолекул в смесях дианового и алифатического эпоксидных олигомеров// Известия ВолГТУ. – 2015. – №7(164). – С. 50-53. ISSN 1990-5297.
8. Q800 DMA clamps. URL <http://www.tainstruments.com/q800/#ffs-tabbed-11> (дата обращения 14.03.2016).
9. О.В. Старцев, А.А. Махоньков. Закономерности альфа-перехода эпоксидных связующих композиционных материалов по данным ДМА/Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия «Машиностроение», 2011.– № 2 , С. 104-113.

Pchelintsev Igor , Senchichin Ivan , Zhavoronok Elena*

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

A.N. Frumkin Institute of physical chemistry and electrochemistry of Russian Academy of Sciences , Moscow , Russia.

*e-mail: ip76cor@gmail.com

EPOXY-AMINE MIXTURES CURING MODE AND THERMO-MECHANICAL PROPERTIES OF THEIR CROSS-LINKED POLYMERS

Abstract.

Cross-linked polymers based on DGEBA and oligomeric aliphatic hardener were investigated by dynamic mechanical analysis in a wide temperature range. We propose to choose the polymers curing and post-curing stages by employing time-temperature-transformation diagrams. Correctly selected, the two-stage mode allows obtaining fully cured materials with stable reproducible properties.

Key words: epoxy oligomers, curing conditions, TTT- diagrams, glass transition, cross-linked polymers, mechanical properties, dynamic mechanical analysis.