

УДК 678.674:678.01:54

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ

A. Турапов

Важнейшими технологическими показателями полиэфирных смол являются продолжительность вязкотекучего состояния и скорость отверждения. Для получения пластмассы на основе полиэфирных смол с заданными технологическими свойствами и для установления рациональных режимов переработки их в изделия важно знать законы, по которым протекает изменение свойств полиэфирных смол в процессе их отверждения.

Однако до настоящего времени исследованию процесса отверждения полиэфирных смол посвящено незначительное число работ. В этих работах в основном для оценки процесса отверждения полиэфирных смол были

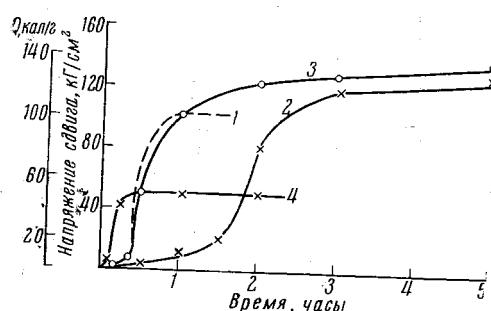


Рис. 1. Зависимость отверждения и тепловыделения Q полиэфирной смолы ПН-3 (4% ГПК + 4% ускорителя) от времени:

1 — Q при 60°; 2 — напряжение сдвига при 45°;
3 — то же, при 60°; 4 — то же, при 80°

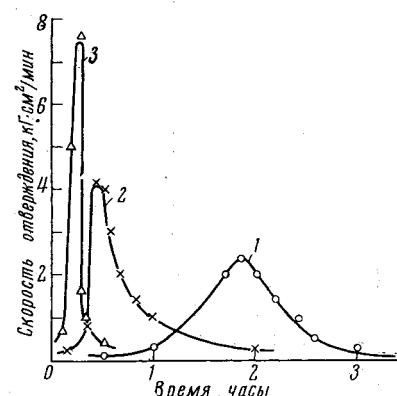


Рис. 2. Зависимость скорости отверждения полиэфирной смолы ПН-3 от времени при разных температурах:

1 — 45; 2 — 60; 3 — 80°

использованы химические методы [1] исследования, не позволяющие установить технологические характеристики, необходимые для управления процессами при переработке полиэфирных композиций в изделия. Кроме того, химические методы трудоемки и требуют длительного времени.

В связи с этим необходимо развивать работы в направлении использования других современных методов исследования процессов отверждения.

Данная работа посвящена изучению процесса отверждения ненасыщенной полиэфирной смолы ПН-3. Процесс отверждения полиэфирной смолы ПН-3 исследовали на пластометре системы Капавца [2]. Ненасыщенные полиэфирные смолы могут отверждаться как при нагревании, так и при комнатной температуре в присутствии инициатора и ускорителя. В качест-

ве инициатора применяли техническую гидроперекись кумола (ГПК), а в качестве ускорителя — 8%-ный стирольный раствор нафтената кобальта. Непосредственно перед опытом на пластометре в смолу вводили инициатор и ускоритель (4% ГПК и 4% нафтената кобальта).

Результаты опытов и их обсуждение

На пластометре были получены зависимости «напряжение — деформация» при 20, 45, 60 и 80° с разным временем выдержки образца в форме (см. таблицу).

**Изменение свойств полиэфирной смолы ПН-3
в процессе отверждения в присутствии 4% ГПК
и 4% ускорителя при 20, 45, 60 и 80° с разным временем
выдержки образца в форме**

Температура, °С	Время выдержки образца в форме, мин.	Напряжение сдвига, кГ/см ²	Относительная деформация	Модуль упругости при сдвиге, кГ/см ²
20	420	2	—	—
	1200	72	0,55	60
	2400	27	0,55	200
	3000	102	0,60	300
45	30	10	—	—
	90	20	—	—
	120	82	0,65	250
	180	120	0,60	300
60	300	128	0,60	322
	10	4	—	—
	20	8	—	—
	30	50	0,60	140
80	60	102	0,60	240
	120	122	0,60	310
	180	130	0,58	340
	300	140	0,55	340
	5	2	—	—
	15	42	0,6	90
	30	50	0,6	110
	120	50	0,6	120

Как видно из таблицы, температура и время выдержки образца существенно влияют на увеличение напряжения и упруго-эластической деформации при сдвиге. Эта величина является мерой прочности структурной сетки, образовавшейся за время отверждения.

Предельное напряжение сдвига возрастает с увеличением времени выдержки и с повышением температуры от 20 до 60°.

Опыт показывает, что при 80° за время выдержки 30 и 120 мин. достигалось значительное понижение напряжения сдвига по сравнению с напряжением сдвига, полученным при 20 и 60°. По данным кривых напряжение сдвига — деформация, полученных при 45, 60, 80° с разным временем выдержки, были построены кривые кинетики отверждения смолы (рис. 1).

Из приведенных на рис. 1 данных видно, что полиэфирная смола находится в течение определенного времени в вязко-текучем состоянии, которое определяется частью кривой, идущей от начала координат до резкого подъема ее вверх. Такому состоянию материала отвечает сравнительно невысокое напряжение сдвига 2—5 кГ/см². Данные об изменении времени пребывания смолы в вязко-текучем состоянии τ (время начала отверждения) от температуры удалось выразить уравнением

$$\tau = Ae^{U/kT}, \quad (1)$$

где τ — продолжительность вязкого течения смолы, мин.; U — энергия активации начала структурирования или гелеобразования, ккал/моль;

T — абсолютная температура, k — константа Больцмана; A — постоянная, зависящая от количества продуктов, способных вступать в реакцию.

За пределами вязко-текучего состояния кривая поднимается вверх, что указывает на быстрое развитие процесса отверждения полиэфирной смолы.

Определение скорости отверждения термореактивных смол по измерению концентрации реагирующих продуктов — задача весьма трудная, но при помощи пластометра она решается сравнительно просто и за короткое время.

Как было показано в работе Канавца [2], кривые в координатах напряжение — время, получаемые при помощи пластометра, характеризуют собой течение химических процессов во времени.

Тангенс угла наклона касательных к этим кривым будет характеризоваться величиной, однозначно связанной с количеством прореагировавшего вещества или скоростью отверждения. По данным величин тангенса угла наклона касательных (рис. 1, кривые 2—4) были построены зависимости изменения скорости отверждения смолы от времени при разных температурах (рис. 2). Ход кривых показывает, что они проходят через максимум, причем с повышением температуры увеличивается высота максимума или скорость отверждения.

Из опытных данных, полученных в работе, установлена температурная зависимость скорости отверждения полиэфирных смол. Она подчиняется закону Аррениуса

$$k = Be^{-U/kT}. \quad (2)$$

Такая же зависимость скорости отверждения, подчиняющаяся уравнению Аррениуса, была впервые получена Канавцом в результате изучения кинетики отверждения фенолоформальдегидных смол при разных температурах.

Результаты исследования показывают, что модуль упругости при сдвиге возрастает с увеличением времени отверждения и повышением температуры (см. таблицу). Модуль упругости при сдвиге возрастает более резко за первый час при 60° , а также за второй час при 45° и практически не меняется после 3 час. выдержки при 60° . Следовательно, выдержка более 3 час. при 60° не приводит к дальнейшим заметным изменениям модуля упругости полиэфирной смолы.

С практической и теоретической точек зрения представляет интерес сопоставление результатов, полученных при помощи пластометра, с результатами, полученными другими методами, например, сопоставление времени отверждения, определенного калориметрическим, дилатометрическим и спектроскопическим методами [3].

Сопоставление такого комплекса методов исследования дает возможность выяснить недостатки того или иного метода и установить более общие закономерности процесса отверждения полиэфирных смол.

Данные о времени тепловыделения были сопоставлены с кинетикой отверждения, определенной по изменению напряжения сдвига во времени (рис. 1, кривая 1).

Сравнение кинетических данных об отверждении полиэфирной смолы, полученных калориметрическим и пластометрическим методами, показывает, что оба метода дают правильную оценку вязко-текучего состояния смолы (до начала отверждения): первый — по времени до начала тепловыделения, второй — по времени до резкого увеличения напряжения сдвига. Заметное тепловыделение наблюдается только в период интенсивного хода реакции сополимеризации полиэфира со стиролом. Продолжительность 55—60 мин. и значительно меньше времени отверждения (рис. 1, кривая 3), которое продолжается 240—300 мин. Очевидно, отверждение полиэфирной смолы не заканчивается с прекращением регистрируемого тепловыделения, а продолжается еще некоторое время. К концу прекращения тепловыделения напряжение сдвига достигает 100 кГ/см^2 , а в конечной стадии отверждения

ния — 140 кГ/см². Таким образом, калориметрический метод не позволяет судить о конечной степени отверждения полиэфирных смол, хотя этот метод дает возможность определить тепловой эффект отверждения и глубину на промежуточной стадии отверждения. Спектральные данные показывают, что после окончания тепловыделения еще остается некоторое количество мономера, не вступившего в реакцию отверждения.

ИК-спектроскопические исследования отверждения показали, что полное исчезновение двойных связей в системе достигается через 240—300 мин. от начала реакции при 60°. Это время принимают за полное время отверждения, хотя еще остаются незначительные следы мономеров. Из сравнения этих данных следует, что время отверждения, определяемое ИК-спектроскопическим методом, хорошо совпадает по величине со временем отверждения, определяемым при помощи пластометра, а также приближенно совпадает со временем отверждения, найденным дилатометрическим методом. Важно отметить, что результаты, полученные дилатометрическим методом, приближенно согласуются с механическими свойствами.

Следовательно, отвержение полиэфирных смол сопровождается уменьшением объема вследствие уплотнения материала (что свойственно и другим термореактивным полимерам). На основании дилатометрических данных можно приблизенно определить усадку материала, связанную с процессом отверждения. Однако дилатометрический метод не дает достаточного представления об изменении структуры и механических свойств материала в процессе отверждения.

Исследования процесса отверждения полиэфирной смолы на разных стадиях отверждения при помощи пластометра показали, что степень отверждения возрастает в зависимости от продолжительности отверждения и температуры в пределах от 20 до 60°, что объясняется упрочнением структуры смолы в процессе отверждения.

Исследования отверждения, проведенные при 80°, показали значительное понижение напряжения сдвига по сравнению с напряжением сдвига, полученным при 45 и 60°. Понижение структурно-механических свойств при 80° может быть объяснено, по-видимому, образованием низкомолекулярных продуктов, обладающих меньшей частотой сшивки.

Опыты показали, что с повышением температуры по мере отверждения модуль упругости сдвига возрастает, что указывает на повышение плотности пространственной сетки.

В опытах, проведенных при 60°, модуль упругости сдвига выше, чем при 45°, что связано с возрастанием частоты поперечных связей при повышении температуры.

Результаты экспериментов показали также, что по мере повышения температуры уменьшается время пребывания полиэфирной смолы в вязко-текучем состоянии и увеличивается скорость отверждения.

Данные о вязко-текучем состоянии, определенные пластометрическим методом, могут быть положены в основу при управлении процессами изготовления и переработки стеклопластиков и других материалов. Характеризовать вязко-текущее состояние другими методами, основанными на измерении твердости, теплостойкости, удельной ударной вязкости и растворимости в ацетоне, не представляется возможным. Таким образом, пластометрический метод имеет преимущество перед всеми указанными выше.

Проведенные исследования показывают, что скорость изменения напряжения сдвига в зависимости от продолжительности отверждения при различных температурах проходит через максимум. Максимум кривых, очевидно, лежит на середине пути процесса отверждения. Высота максимума или величина скорости отверждения тем больше, чем выше температура опыта.

Наблюдаемое ускорение процесса отверждения при повышении температуры подтверждается смещением максимума на кривых, характеризующих изменение скорости отверждения в зависимости от времени, в сторону

уменьшения времени. Увеличение скорости отверждения полиэфирной смолы в зависимости от температуры подчиняется тому же закону, который был установлен Канавцом на фенолоформальдегидных материалах. Пластометрический метод исследования подтвердил трехстадийность процесса отверждения полиэфирных смол. В начальной стадии отверждения материал находится в вязко-текучем состоянии. Длительность пребывания полиэфирной смолы в вязко-текучем состоянии определяется ее физическими свойствами полиэфирной смолы подобно термопластичным смолам, а химическим процессом, в течение которого ингибитор обрывает реакционные цепи в самом начале их развития, а возможно, и непосредственно реагирует с инициирующими радикалами. При этом отверждение протекает весьма медленно, и вязкость смолы увеличивается в ограниченной степени. Затем наблюдается увеличение вязкости среды до большой величины, при этом материал теряет текучесть и переходит в твердое состояние вследствие резкого увеличения вязкости реакционной системы в момент потери текучести. Скорость реакции обрыва растущих полимерных цепей весьма быстро уменьшается. Наблюдаемое при этом отверждение регламентируется скоростью спшивания полимерных цепей и уплотнением структуры материала. Конечная стадия отверждения указывает на завершение реакции отверждения и характеризуется переходом кривой в горизонтальное направление.

Таким образом, по замерам на пластометре определяли такие технологические свойства материала, как время вязко-текучего состояния, скорость отверждения в зависимости от температуры и изменение структурно-механических свойств материала на разных стадиях отверждения и при разных температурах. Установленная методика изучения кинетики отверждения при помощи пластометра и результаты исследования могут быть рекомендованы и использованы в промышленности для установления технологического режима переработки полиэфирных смол и композиций на их основе.

Свойства полиэфирной смолы ПН-3 в процессе отверждения в присутствии 4% ГПК и 4% ускорителя при 60°, определенные на пластометре, следующие:

Вязкость, спазы	122
Технологические свойства:	
продолжительность, вязко-текучего состояния, мин.	21
время отверждения, мин.	240–300
Структурно-механические свойства:	
относительная деформация	055
напряжение, кГ/см ²	140
Модуль упругости, кГ/см ²	340

Выводы

1. Исследован процесс отверждения полиэфирной смолы ПН-3 пластометрическим методом.

2. Тепловой эффект отверждения полиэфирной смолы ПН-3 в присутствии 4% гидроперекиси кумола и такого же количества нафтената кобальта равен 101 кал/г (реакционной смеси).

3. Разработана методика определения скорости отверждения и изучены структурно-механические свойства полиэфирной смолы ПН-3 при помощи пластометра НИИПМ.

4. Изучена зависимость скорости отверждения от температуры и исследованы структурно-механические свойства полиэфирной смолы ПН-3 на разных стадиях отверждения и при разных температурах.

5. Установлено, что при введении в полиэфирную смолу ПН-3 инициатора и ускорителя в количестве 4% обеспечивается наиболее полное отверждение смолы.

6. Установлено, что при отверждении полиэфирной смолы ПН-3 имеет место уплотнение структуры материала и увеличение модуля упругости.

Это свидетельствует о нарастании плотности пространственной сетки в процессе отверждения.

7. На основании полученных данных установлены основные технологические параметры отверждения, что позволяет интенсифицировать процесс переработки полизэфирной смолы и ее композиций в изделия.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
27 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. A. C. Fils on, Plastics, 27, 157, 1962.
2. И. Ф. Канавец, Диссертация, 1957.
3. А. Трапов, А. Д. Соколова, Пласт. массы, 1965, № 7, 17.

HARDENING OF UNSATURATED POLYESTER RESINS

A. Turapov

Summary

Hardening of polyester resin PN-3 have been studied by plastometric technique. The rate of the process, its temperature dependence and the resin structural-mechanical behaviour have been determined. Addition of 4% of cumene hydroperoxide and 4% of cobalt naphtinate provide the most complete hardening. The heat of the reaction is 100 cal/g. Hardening is accompanied by density and elasticity modulus increase proving formation of the crosslinked structure. On the basis of the obtained data the main technological parameters, time and temperature of hardening have been established which enable to intensity the resin processing.