

12. Козлов П. В., Коростылев Б. Н. Ж. физ. химии, 1948, т. 31, № 3, с. 652.
13. Козлов П. В., Зуева Р. В., Бажутина И. В. Ж. физ. химии, 1951, т. 25, № 9, с. 928.
14. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967.
15. Козлов П. В. Физико-химия эфир-целлюлозных пленок. М.: Госкиноиздат, 1948, с. 479.
16. Липатов Ю. С. Физико-химия наполненных полимеров. Киев: Наукова думка, 1967.
17. Липатов Ю. С. В кн.: Синтез и модификация полимеров. М.: Наука, 1976, с. 175.
18. Бирштейн Т. М., Скворцов А. М., Сарiban А. А. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2558.
19. Скворцов А. М., Горбунов А. А., Жулина Е. Б., Бирштейн Т. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 816.

Ереванский государственный университет

Поступила в редакцию
10.VIII.1983

УДК 541.64:532.135

ИЗМЕНЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКОГО СВЯЗУЮЩЕГО В ПРОЦЕССЕ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ И ОТВЕРЖДЕНИЯ

*Астахов П. А., Куличихин С. Г., Голубенкова Л. И.,
Кожина В. А., Чубисова Е. И., Чернов Ю. П.,
Малкин А. Я.*

Процессы отверждения реакционноспособных олигомеров сопровождаются значительным изменением свойств реакционной системы вследствие образования трехмерных сетчатых структур. Хорошо известно, что механизм и кинетика структурообразования зависят от функциональности и реакционной способности используемых олигомера и отвердителя [1]. Варьирование химического строения компонентов отверждающейся композиции открывает возможность регулирования их технологических параметров в очень широких пределах. Кроме того, технология получения армированных пластиков оказывает значительное влияние на физико-механические свойства получаемых конечных материалов [2]. Достижение оптимальных характеристик требует серьезного обоснования температурно-временных режимов переработки, которые определяют изменения реологических свойств связующего в процессе гелеобразования и отверждения. На всех стадиях получения армированных пластиков (приготовление связующего, пропитка наполнителя, формирование изделий) необходимо количественно характеризовать и целенаправленно регулировать вязкоупругие свойства связующего в процессе отверждения. Применяемые для этих целей показатели времени желатинизации связующего на полимеризационной плитке и количества растворимых веществ в препреге и пластике (экстракция холодным или кипящим растворителем) [3] недостаточно информативны и объективны, так как характеризуют лишь определенные качественные изменения реакционной системы в процессе гелеобразования и отверждения (начало роста вязкости связующего, уменьшение его растворимости, образование неплавких, нерастворимых трехмерных продуктов). Тем не менее в настоящее время именно этими показателями характеризуют реакционную способность связующих и препрегов [4, 5], и они являются отправными данными для выбора температурно-временных режимов получения изделий на их основе. Более обоснованными для этих целей представляются показатели, непосредственно характеризующие отверждаемую систему по изменению ее вязкоупругих свойств в любой момент процесса отверждения, например, получаемые динамическим механическим методом [6].

Цель данной работы – установление связи и сравнение вязкоупругих и технологических свойств термореактивного связующего при отверждении на примере процесса отверждения эпоксиэлементоорганического связующего, состоящего из модифицированной силаном эпоксидной диановой смолы ЭД-16 и элементоорганического отвердителя олигобутоксититанфосфороксана [7].

Для определения изменения динамических механических характеристик композиции во время отверждения (тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ и динамического модуля упругости G') связующее наносили на подложку из инертного материала, аналогично методу [8, 9]. В настоящей работе в качестве подложки вместо пучка волокон, как и в работе [8], использовали стеклоткань, что расширяет возможности метода. Опыты проводили на крутильном маятнике МК-3.

Начальные стадии процесса отверждения до достижения связующим точки гелеобразования изучали на ротационном вискозиметре «Реотест-2» с рабочими узлами цилиндр – цилиндр и конус – плоскость. Изучение процесса отверждения связующего проводили в широком диапазоне температур ($120\text{--}180^\circ$) и концентраций отвердителя (3–10 вес. ч.). Для сравнения определяли время желатинизации связующего на полимеризационной плитке и степень отверждения по экстракции кипящим растворителем (толуолом).

На рис. 1 представлена зависимость вязкости η , тангенса угла механических потерь $\tan \delta$, динамического модуля упругости G' и доли нерастворимой фракции β_p эпоксиэлементоорганического связующего (100:7,5 вес. ч.), отверждающегося при 160° . На этом же рисунке показано значение времени желатинизации связующего, определенного стандартным методом на полимеризационной плитке. Определенное таким образом значение времени желатинизации t составляет 2 мин. Как видно из рис. 1, точке гелеобразования соответствует максимум $\tan \delta$ и достижение связующим области, в которой отвержающаяся система не способна к течению. Этот момент фиксировали по резкому возрастанию вязкости и отрыву реакционной массы от рабочих поверхностей вискозиметра. Время гелеобразования t^* , определенное этим методом, составляет для исследуемой системы 11 мин. Исследуемая композиция после испытания на вискозиметре содержит в своем составе 12 вес. % нерастворимых фракций. По-видимому, этот факт свидетельствует о том, что в данной системе в точке гелеобразования не образуется сплошная сетка химических связей, а формируются участки, характеризующиеся трехмерной структурой, т. е. происходит образование «микрогеля».

Интересно сравнить характеристику степени отверждения связующего в гель-точке с «реологической» степенью превращения реакции, рассчитанной по изменению модуля упругости [10]

$$\beta_p = \frac{G_r' - G_0'}{G_\infty' - G_0'}, \quad (1)$$

где G_r' , G_0' и G_∞' – соответственно текущие, исходные и равновесные значения модуля упругости.

Расчет по формуле (1) величины реологической степени превращения в гель-точке β_p^* для изучаемой системы дает значение 0,05. Это указывает на очень невысокую степень завершенности реакции в гель-точке, что свидетельствует об особенности отверждения эпоксидного олигомера олигобутоксититанфосфороксаном по сравнению, например, с диаминами, где в гель-точке величина β_p^* составляет 0,5–0,6 [11]. Этот факт, по-видимому, отвечает разным моделям ветвления и объясняет существенную разницу между $t_{\text{ж}}$ и t^* исследуемого связующего.

Как видно из рис. 1, $t_{\text{ж}}$ не характеризует собственно гелеобразование. В момент, соответствующий $t_{\text{ж}}$, только начинаются процессы роста вязкости и модуля упругости. По этой причине показатель $t_{\text{ж}}$ дает только сравнительную оценку с невысокой точностью скорости процессов, предшествующих гелеобразованию.

На рис. 2 представлена зависимость времени гелеобразования t^* связующего, определенная реологическими методами, от температуры отверждения и количества отвердителя. Зависимость $\lg t^*$ от $1/T$ отвечает уравнению Аррениуса, что дает возможность оценить значение температурного коэффициента процесса гелеобразования (или некоторой кажущейся «энергии активации»), которое для различных количеств отвердителя лежит в пределах 47–60 кДж/моль.

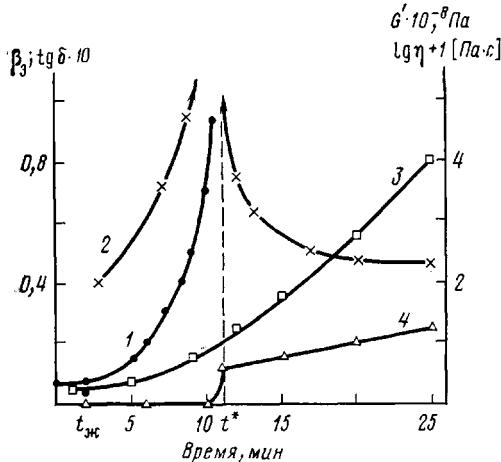


Рис. 1

Рис. 1. Временные зависимости вязкости η (1), тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ (2), динамического модуля упругости G' (3) и степени отверждения β_0 (4) при 160°

Рис. 2. Зависимость времени гелеобразования t^* от температуры при использовании различных количеств отвердителя: 3,0 (1); 5,0 (2); 7,5 (3) и 10 вес.ч. (4)

Рис. 3. Временные зависимости степени завершенности реакции β_p (1) и β_0 (2) отверждения связующего (100 : 7,5 вес.ч.) при 160°

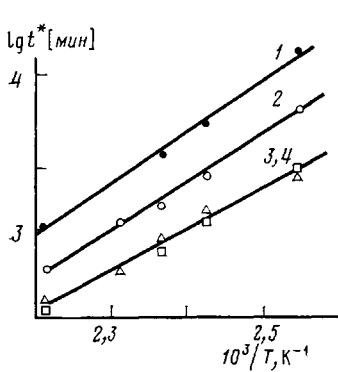


Рис. 2

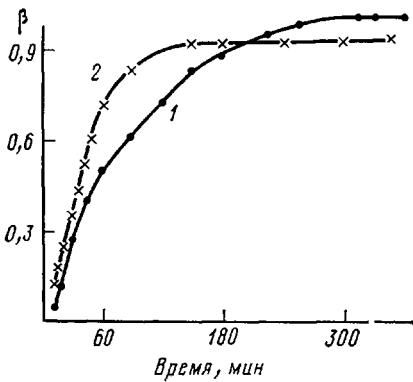


Рис. 3

Полученные результаты по зависимости жизнеспособности связующего от температуры позволяют рассчитать температурно-временные режимы проведения технологических операций приготовления связующего, пропитки им наполнителя, формования изделий из предварительно пропитанных материалов.

На рис. 3 приведены зависимости степени завершенности реакции отверждения эпоксиэлементоорганического связующего по данным измерений содержания гель-фракции β_0 и динамического модуля упругости β_r . Как видно, значения β_p и β_0 существенно различаются на всем протяжении процесса отверждения. Величина β_0 , характеризующая долю нерастворимой фракции, быстро возрастает на начальных стадиях отверждения и достигает значения 0,82 после 90 мин проведения реакции. При этом время величина β_p составляет только 0,6. Такое расхождение обусловлено тем, что параметр β_0 характеризует брутто-эффект отверждения и не несет практически никакой информации об однородности по объему и густоте образующейся сетчатой структуры. С другой стороны, β_p характеризует

по преимуществу процессы образования трехмерных сеток, поскольку выше температуры стеклования модуль упругости пропорционален числу поперечных связей [12]. Результаты, приведенные на этом рисунке, показывают насколько неполным может быть суждение о завершенности процесса отверждения по величине β . По этому параметру процесс отверждения для исследованной системы завершается по истечении 150 мин, тогда как на самом деле реакции сшивания заканчиваются только за 285–300 мин (когда $\beta_p \approx 1$).

Полученные в настоящей работе результаты показывают, что распространенные полуколичественные методы оценки способности связующих к отверждению (время желатинизации на полимеризационной плитке и количество нерастворимых веществ) не всегда могут служить объективной характеристикой технологических свойств отверждаемых олигомерных композиций. Для этой цели более информативны реологические методы исследования кинетики отверждения, использование которых позволяет характеризовать все стадии процесса отверждения по практическим важным физико-механическим свойствам реакционной системы (вязкости и модулю упругости).

ЛИТЕРАТУРА

1. Розенберг Б. А. В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наукова думка, 1975, с. 39.
2. Пластики конструкционного назначения (реактопласты)/Под ред. Тростянской Е. Б. М.: Химия, 1974.
3. Барановский В. В., Дулицкая Г. М. Слоистые пластики электротехнического назначения. М.: Энергия, 1976, с. 288.
4. Бобылев О. В., Кудрявцев В. В., Левин Б. И. Производство электроизоляционных материалов. М.: Высшая школа, 1976.
5. Кац Л. Х., Махаринский Е. Г., Хазина И. З., Швецова Э. М., Астахов П. А., Голубенкова Л. И., Чубисова Е. И. Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М.: НИИЭХИМ, 1979, № 10, с. 7.
6. Аскадский А. А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М.: Химия, 1983.
7. Жинкина Л. Н., Полякова Л. Л., Тарасов Е. В. Пласт. массы, 1969, № 4, с. 28.
8. Babayevsky P. G., Gillham J. K. J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, № 7, p. 2067.
9. Gillham J. K. Polymer Engng Sci., 1979, v. 19, № 676, p. 676.
10. Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Батизат В. П., Чернов Ю. П., Климова И. В., Моказеева Т. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 10, с. 2149.
11. Bell J. P. J. Polymer Sci. A-2, v. 8, № 2, p. 417.
12. Прут Э. В. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1980.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
29.VIII.1983.

УДК 541(64+14)

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ, ИНИЦИРОВАННАЯ БЕНЗОИНАМИ, В ПРИСУТСТВИИ ДОНОРОВ ЭЛЕКТРОНА

*Гранчак В. М., Чемерская З. Ф., Токарчик З. Г.,
Лазаренко Э. Т., Дилунг И. И.*

Бензоин и его эфиры широко используются в качестве инициаторов фотополимеризации виниловых мономеров [1, 2] и олигомеров [3]. При этом предполагается [4], что под действием света карбонильное соединение диссоциирует на два радикала, которые и инициируют цепь полимеризации

