

Исследование влияния модификации на реокинетику отверждения эпоксиаминной композиции методами реометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии

Study of the effect of modification on the rheokinetics of epoxyamine composition curing using rheometry and differential scanning calorimetry

А.И. ВЯЛОВ¹, А.А. ЩЕРБИНА², И.Ю. ГОРБУНОВА²,
Ю.В. ОЛИХОВА², О.И. ЛОБАН¹, В.А. ДЬЯКОНОВ¹

A.I. VYALOV¹, A.A. SHCHERBINA², I.YU. GORBUNOVA²,
YU.V. OLIKOVA², O.I. LOBAN¹, V.A. DYAKONOV¹

¹ Акционерное общество «Композит», Россия, Московская область, г. Королев

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

¹ Composite JSC, Korolyov, Moscow Region, Russia

² Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

okgk@kompozit-mv.ru

С целью получения конструкционных клеев рассмотрен новый способ модификации эпоксиаминной матрицы аддуктом марки ЛПП, синтезированным из олигоэфирэпоксида (Лапроксида) в присутствии избытка пиперазина. Исследована кинетика отверждения композиций методами реометрии и ДСК. На основании данных ДСК предложены уравнения, моделирующие отверждение на разных стадиях процесса. Установлены времена гелеобразования композиций.

Ключевые слова: эпоксидная композиция, аддукт, отверждение, ДСК, кинетика, реометрия

To obtain structural adhesives, a new method for modifying an epoxyamine matrix with an LPP brand adduct synthesized from oligoetherepoxide (Laproxide) in the presence of an excess of piperazine is considered. Curing kinetics of compositions has been studied by rheometry and DSC. Based on DSC data, equations that simulate curing at different stages of the process were proposed. The gelation times of the compositions have been established.

Keywords: epoxy composition, adduct, curing, DSC, kinetics, rheometry

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-5-6-13-15

В настоящее время трудно переоценить значение конструкционных клеевых материалов в производстве современных космических аппаратов (КА), так как их применение, например, для сборки конструкций и узлов обеспечивает существенное снижение массогабаритных характеристик изделий [1]. Однако постоянно растущие требования к тактико-техническим характеристикам перспективных КА приводят к необходимости создания новых клеящих материалов с более высоким уровнем физико-механических, технологических и эксплуатационных свойств. В связи с этим осуществляется постоянный поиск новых модификаторов, обеспечивающих эффективное улучшение свойств. Практический интерес для данной области представляют реакционноспособные олигомеры, которые встраиваются в полимерную цепь и не образуют дополнительных побочных продуктов, и с их помощью могут быть получены клеевые материалы с приемлемой вязкостью и минимальными показателями газовыделения [2].

Полученный опыт использования в качестве модификаторов активных разбавителей, а именно олигоэфирэпоксидами с разной функциональностью и молекулярной массой, показал возможность целенаправленного регулирования реологических и физико-механических свойств. В результате подобной модификации получены клеевые составы с требуемым комплексом свойств [3–4]. Однако при введении в эпоксидные композиции олигоэфирэпоксида наблюдается снижение модуля упругости отвержденных материалов и температуры стеклования.

Поэтому дальнейшие исследования были направлены на разработку эпоксидной композиции холодного отверждения с повышенной теплостойкостью, улучшенными физико-механическими свойствами, в том числе эластичностью. Были рассмотрены альтернативные подходы к модификации эпоксиаминных матриц с использованием олигомерных полиэфиров с концевыми вторичными

аминогруппами. Изучена кинетика отверждения композиций с применением данных модификаторов реокинетическим и калориметрическим методами.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны эпоксидиановый олигомер ЭД-20 (динамическая вязкость – 21 Па·с), отвердитель – полиаминоамидная смола марки ПО-300 (аминное число – 295 мг КОН/г) при массовом соотношении компонентов (100:67). Использование данного отвердителя позволяет получать композиции, отверждающиеся без нагревания.

В качестве модификатора использовали олигоэфир с концевыми вторичными аминогруппами, который был синтезирован по реакции дифункционального Лапроксида 702 с избытком пиперазина. Реакция олигоэфирэпоксида с пиперазином проводилась в среде метанола с использованием двухкратного мольного избытка пиперазина для уменьшения вклада реакций олигомеризации. Для обеспечения полноты конверсии эпоксидных групп производилась выдержка реакционной смеси при комнатной температуре в течение 3 суток с последующим кипячением смеси с обратным холодильником в течение 8–10 ч. Летучие компоненты (растворитель и непрореагировавший избыток пиперазина) удалялись отгонкой в вакууме. Структурная формула аддукта приведена на рис. 1.

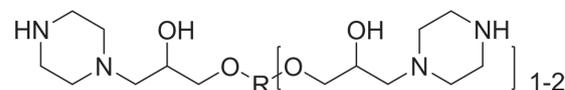


Рис. 1. Структурная формула аддукта ЛПП.

ЛПП представляет собой жидкость с динамической вязкостью 12,8 Па·с и аминным числом – 97 мг КОН/г. Содержание синтезированного модификатора в композиции составляло 67 масс.ч.

Кинетику отверждения изучали с помощью калориметра Discovery DSC 25 (TA Instruments) с приставкой воздушного холодильника RCS 90. Измерение теплового потока проводили при изотерме, предварительно нагревая систему до нужной температуры со скоростью 20°C/мин. Средняя навеска образца составляла 16 мг, материал тигля – алюминий. Интегрирование полученных кривых проводили с помощью программного обеспечения TA Instruments.

Для исследования вязкоупругих свойств материалов использовали реометр модели Discovery Hybrid Rheometers (DHR). Все испытания проводили при постоянной температуре. При анализе сдвиговой вязкости использовали постоянную скорость 1 об/мин. При анализе модуля упругости и модуля потерь на реометре частота составляла 0,156 Гц, уровень напряжения – 0,1%.

Обсуждение результатов

Изучение процесса формирования сетчатой структуры чрезвычайно важно при разработке эпоксидных композиций клеевого назначения, поскольку особенности отверждения обуславливают возможность переработки и применения этих материалов. В данной работе процесс отверждения исследовали с использованием методов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и реометрии в ротационном и осцилляционном режимах.

Методом ДСК измеряли тепловые эффекты, сопровождающие процесс отверждения исходной композиции (ЭД-20 + ПО-300) и системы, модифицированной аддуктом ЛПП. По данным ДСК, полученным в изотермическом режиме при температурах 40, 50 и 60°C, были определены степени превращения (β) исследуемых композиций. Зависимости β от времени t композиции с ЛПП приведены на рис. 2.

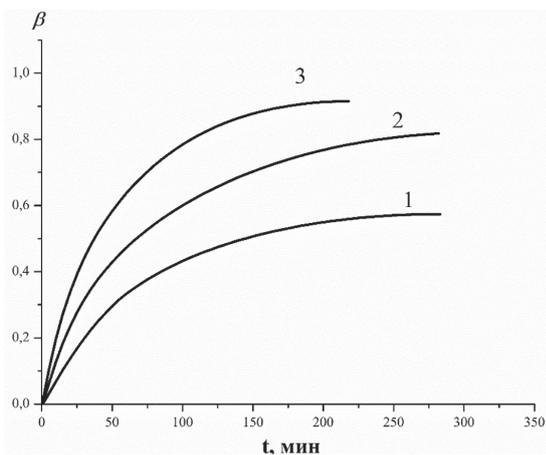


Рис. 2. Зависимость степени превращения от времени отверждения эпоксидной композиции, содержащей аддукт, при 40°C (1), 50°C (2), 60°C (3).

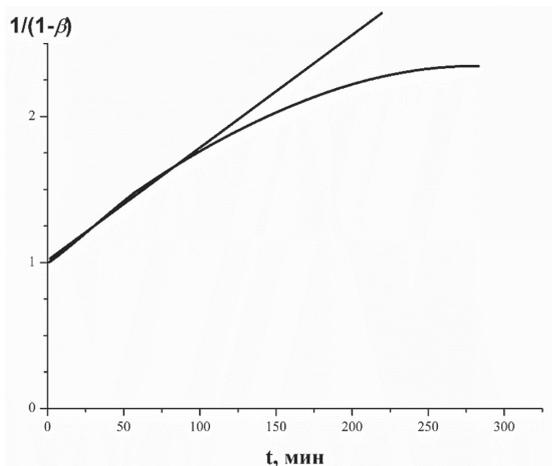


Рис. 3. Графическое представление процесса отверждения при температуре 40°C в координатах уравнения второго порядка для композиции с аддуктом при температуре 40°C.

Очевидно, что с увеличением температуры отверждения процесс ускоряется, а наибольшие значения степени превращения составляют для композиции, содержащей ЛПП, – 0,60, 0,87 и 0,92; для немодифицированной композиции – 0,62, 0,89, 0,93 при 40, 50 и 60°C соответственно. Следовательно, процесс отверждения в исследуемых композициях в данных условиях завершен не полностью.

Для математического описания полученных временных зависимостей степени превращения исследуемых композиций использовали уравнение второго порядка [5]:

$$d\beta/dt = k(1 - \beta)^2, \tag{1}$$

Как видно из рис. 3, уравнение второго порядка адекватно описывает изменение степени превращения только на начальном участке, а дальше скорость процесса отверждения замедляется по сравнению с расчетными данными.

В литературе [6] для описания процесса отверждения аналогичных систем при глубоких степенях превращения было предложено использовать уравнение, учитывающее эффект автоторможения:

$$d\beta/dt = k(1 - \beta)(1 - \xi\beta), \tag{2}$$

где dβ/dt – скорость отверждения; k – константа скорости, зависящая от температуры; ξ – коэффициент автоторможения.

Коэффициент ξ обратно пропорционален максимальной степени превращения при выбранной температуре (β_{max}) и позволяет учесть эффект автоторможения на последних стадиях реакции. Коэффициент автоторможения ξ определяли при скорости реакции, равной нулю:

$$\beta_{max} = \frac{1}{\xi} \cdot \frac{d\beta}{dt} = 0$$

Расчетным путем были получены значения ξ (табл. 1).

Таблица 1. Значения коэффициента автоторможения ξ исследуемых систем при выбранных температурах отверждения.

| Композиция | 40°C | 50°C | 60°C |
|-------------|-------|-------|-------|
| Без аддукта | 1,613 | 1,123 | 1,075 |
| С аддуктом | 1,667 | 1,149 | 1,087 |

Для обеих композиций с увеличением температуры отверждения значения коэффициента автоторможения уменьшаются, что свидетельствует о более полном протекании реакции.

Для определения коэффициента k уравнения 1 и 2 были проинтегрированы и представлены следующим образом:

$$\frac{1}{1 - \beta} = kt$$

$$\ln \frac{1 - \xi\beta}{1 - \beta} = (1 - \xi)kt$$

В результате были получены анаморфозы процесса отверждения исходной композиции и композиции, содержащей ЛПП (рис. 4 и 5).

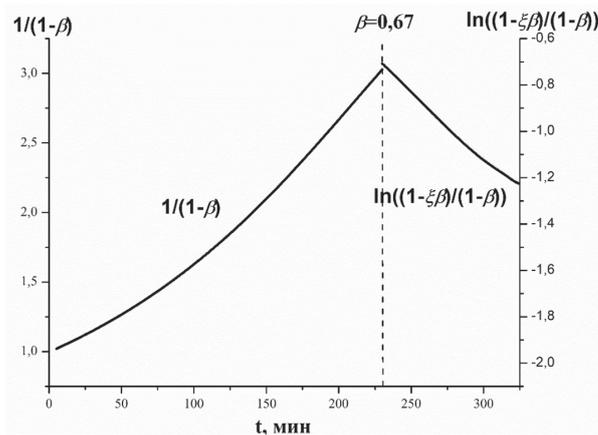


Рис. 4. Анаморфоза процесса отверждения в координатах кинетического уравнения второго порядка и уравнения с автоторможением немодифицированной композиции при температуре 40°C.

Было установлено, что процесс отверждения удовлетворительно описывается предложенными уравнениями – зависимости спрямляются. Коэффициенты корреляции для зависимостей, приведенных на рис. 2, составляют 0,9820 для первого участка и 0,9771 – для второго; на рис. 3 – 0,9887 и 0,9990 соответственно. При каждой температуре при определенной степени превращения наблюдалось изменение механизма реакции с кинетического на диффузионно-контролируемый [7]. Значения β, при которых происходит изменение механизма и скорости реакции, а также графически определенные константы этих уравнений представлены в табл. 2.

Характерно, что независимо от температуры процесса степень превращения, при которой наблюдалось изменение механизма реакции, меньше для модифицированной композиции по сравнению

Таблица 2. Значения степени превращения β при изменении механизма реакции, констант уравнения второго порядка (k_1) и уравнения с авто-торможением (k_2).

| Композиция | 40°C | | | 50°C | | | 60°C | | |
|-------------|---------|------------------------|------------------------|---------|------------------------|------------------------|---------|------------------------|------------------------|
| | β | $k_1, \text{мин}^{-1}$ | $k_2, \text{мин}^{-1}$ | β | $k_1, \text{мин}^{-1}$ | $k_2, \text{мин}^{-1}$ | β | $k_1, \text{мин}^{-1}$ | $k_2, \text{мин}^{-1}$ |
| Без аддукта | 0,67 | 0,0090 | 0,0051 | 0,75 | 0,0131 | 0,0040 | 0,88 | 0,0612 | 0,0017 |
| С аддуктом | 0,51 | 0,0068 | 0,0100 | 0,79 | 0,0146 | 0,082 | 0,9 | 0,0542 | 0,0019 |

с исходной. При этом скорость реакции на первой стадии процесса больше у исходной композиции, а на второй – у композиции с ЛПП, что, по-видимому, объясняется присутствием в последней синтезированного олигоэфира, способного за счет наличия в его составе фрагментов олигопропиленгликолей увеличивать подвижность сегментов формирующейся сетки.

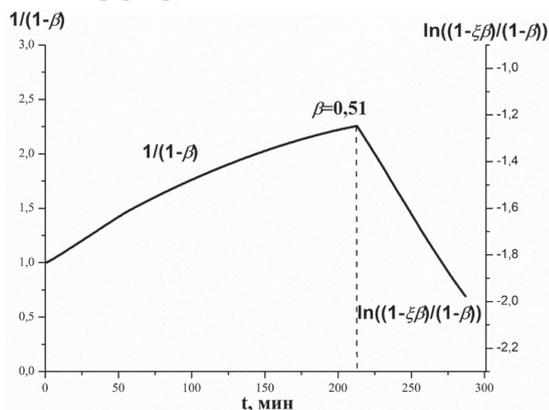
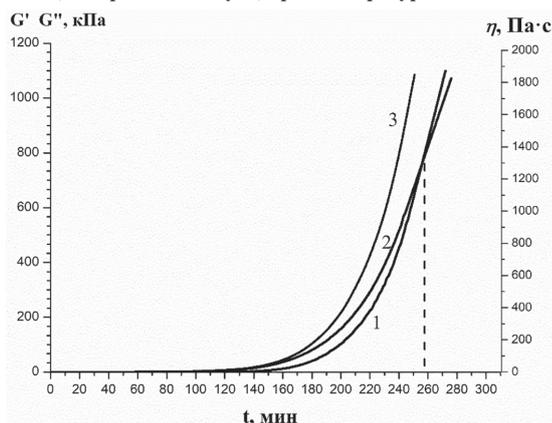
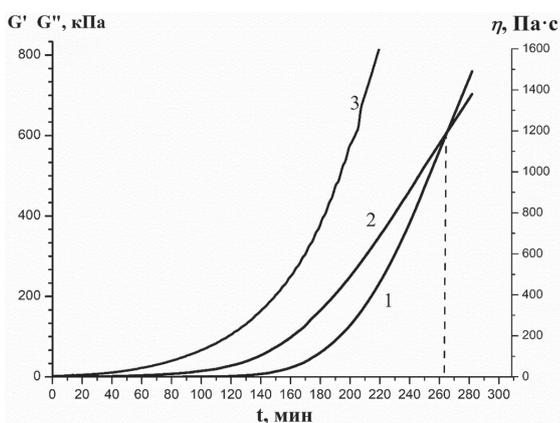


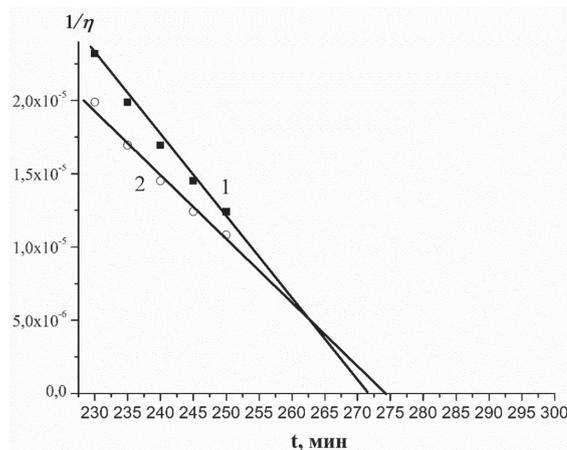
Рис. 5. Анаморфозы процесса отверждения в координатах кинетического уравнения второго порядка и уравнения с автоторможением композиции, содержащей аддукт, при температуре 40°C.

Рис. 6. Зависимости модуля накопления G' (1), модуля потерь G'' (2) и динамической вязкости η (3) немодифицированной композиции при температуре 40°C.Рис. 7. Зависимости модуля накопления G' (1), модуля потерь G'' (2) и динамической вязкости η (3) композиции, содержащей аддукт, при температуре 40°C.

Целесообразность применения реометров для изучения отверждения обусловлена возможностью получения данных о структурных изменениях и релаксационных процессах, происходящих в процессе сшивки.

Были проведены исследования композиций методом реометрии и получены зависимости динамической вязкости η (в сдвиговом ре-

жиме), а также модуля накопления G' и модуля потерь G'' (в осцилляционном режиме). Результаты анализа приведены на рис. 6 и 7.

Рис. 8. Определение времени гелеобразования $t_{\text{гел}}$ при температуре 40°C композиций: 1 – немодифицированная; 2 – с аддуктом.

Время, при котором пересекаются зависимости модулей G' и G'' (точка кроссовера) соответствует времени гелеобразования ($t_{\text{гел}}$) композиции. Значение $t_{\text{гел}}$ может быть также определено, основываясь на том, что это время, при котором вязкость $\eta \rightarrow \infty$ [8]. Определить это время можно графически, как это показано на рис. 8.

Времена гелеобразования обеих композиций, полученные методом ротационной реометрии при температуре 40°C, близки между собой и составляют 272 и 275 мин; по кроссоверу – 256 и 265 мин для немодифицированной композиции и системы с аддуктом ЛПП соответственно. Значения времен гелеобразования для немодифицированной композиции и композиции с аддуктом при температурах 50 и 60°C различаются незначительно.

Таким образом, в результате проведенных исследований было выявлено, что на определенной стадии процесса механизма отверждения изменяется; предложены уравнения, адекватно описывающие зависимости степени превращения, полученные методом ДСК. Установлено, что смена механизма отверждения с кинетического на диффузионно-контролируемый, вероятно, связана с гелеобразованием, что характерно для эпоксидных композиций, отверждающихся при низких температурах.

Литература

1. Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги : [учебное пособие при подготовке бакалавров и магистров, обучающихся по направлению 22.03.01/22.04.01 "Материаловедение и технологии материалов"] / А.П. Петров, Г.В. Малышева ; под общ. ред. акад. РАН, проф. Е.Н. Каблова ; Всерос. науч.-исслед. авиац. материалов. – Москва: ВИАМ, 2017. – 471 с.
2. Загидуллин А.И., Гарипов Р.М., Ефремова А.А., Дебердеев Р.Я. // Вестник КГТУ. – 2003 – №1 – С. 313–319.
3. Гладких С.Н., Дворецкий А.Э., Вялов А.И. // Перспективные материалы. 2011. С. 358–361.
4. Gladkikh S.N., Vyalov A.I., Shestakov A.S., Shokhorova D.V. // Polymer Science. Series D. 2014. Т. 7. №1. С. 23–27.
5. Arinina M.P., Il'in S.O., Malkin A.Y., Kostenko V.A., Gorbunova I.Y. // Polymer Science. Series A. 2018. Т. 60. №5. С. 683–690.
6. Bornosuz N.V., Gorbunova I.Yu., Petrakova V.V., Shutov V.V., Kireev V.V., Onuchin D.V., Sirotin I.S. // Polymers. 2021. Т. 13. №2. С. 1–16.
7. Onuchin D.V., Sirotin I.S., Pavlova G.A., Filatov S.N., Kireev V.V., Kerber M.L., Gorbunova I.Y. // Polymer Science. Series B. 2018. Т. 60. №2. С. 182–187.
8. Gorbunova I.Y., Kerber M.L., Kravchenko T.P., Bornosuz N.V., Anpilogova V.S., Piminova K.S., Tuzova S.Y. // Polymer Science. Series D. 2017. Т. 10. №1. С. 36–39.