

ТЕПЛОФІЗИКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

УДК 541.64:536.6.

Січкач Т.Г.¹, Рокицький М.О.¹, Благодаренко Л.Ю.¹, Шут А.М.²

¹УДУ імені Михайла Драгоманова, м. Київ, Україна, 01601, вул. Пирогова, 9, Київ, Україна
E-mail: maksalrokitskiy@gmail.com

²НТУУ “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”,
03056, проспект Перемоги, 37, Київ, Україна

Фізичні властивості епоксидних полімерів в процесі отвердження

На основі дослідження температурних залежностей питомої теплоємності C_p відібраних проб епоксидних полімерів УП-643 та ЕД-20 на різних етапах процесу отвердження вивчено зміну теплофізичних характеристик. Розрахунок температур склування T_g , величин тепловиділення при доотвердженні ΔH та ступеня конверсії α_i епоксидних груп дозволили показати вплив активних модифікаторів епоксидетеру (ЕТ) та дибутилфталату (ДБФ) на швидкість протікання реакції отвердження.

Показано, що температура склування T_g та величина тепловиділення при доотвердженні ΔH і ступінь завершеності реакції досягають рівноважних значень швидше у випадку не модифікованої смоли та смоли модифікованої ЕТ, ніж у випадку смоли модифікованої ДБФ.

Ключові слова: полімер, склування, отвердження, питома теплоємність, епоксидетер, дибутилфталат.

Вступ. При розгляді будови полімерів розрізняють, як правило молекулярний (він же – хімічний) та надмолекулярний (фізичний) рівні організації структури. Молекулярний рівень описує його хімічну будову, тобто склад и порядок зв'язку окремих атомів та груп атомів в полімерному ланцюгу. Надмолекулярний рівень організації структури характеризує структурні утворення в полімерах, розміри яких значно переважають розміри молекул. Термін “надмолекулярна структура” є досить розпливчатим, особливо для тривимірних аморфних полімерів, в яких неможливо виділити окремі молекули, і може стосуватись до різних по своїй природі утворень. Для більшості полімерів з лінійною макромолекулою та низькомолекулярних речовин цих двох рівнів організації структури достатньо для описання їх будови. В реальності макромолекули бувають досить різноманітними і для описання їх будови використовують топологічні критерії – топологічний рівень структурної організації. Цей рівень визначає спосіб з'єднання елементарних ланцюгів полімерної макромолекули. Епоксидні полімери є типовими представниками сітчастих полімерів, в яких молекулярні ланцюги з'єднані хімічними зв'язками в трьох напрямках. Їх зазвичай можна використовувати в якості модельних матеріалів при дослідженні структури та властивостей тривимірних полімерів. Властивості сітчастих епоксидних полімерів визначаються в значній мірі саме параметрами топологічної структури: кількістю вузлів, просторовим розташування міжвузлових ділянок, їх розмірами і масою.

Епоксидні полімери формуються в процесі реакції тверднення – взаємодії епоксидного олігомеру (епоксидної смоли) з речовиною отверджувачем. Іноді в присутності прискорювача (каталізатора), іноді без. Сам процес отвердження являє собою просторову зшивку молекул епоксидного олігомеру молекулами отверджувача, тобто перетворення лінійного полімеру в сітчастий. Цей процес супроводжується рядом важливих структурних явищ, таких як гелеутворення, склування тощо. При цьому розкриття епоксидних груп супроводжується суттєвим виділенням тепла.

Інформація про зміну фізичних властивостей композицій в процесі отвердження важлива не тільки в чисто науковому плані, але і з практичної точки зору. Так, після гелеутворення стає неможливим розливати композиції по формам. Під час гелеутворення відбувається найбільш інтенсивні усадка зразків та тепло-виділення. Після переходу в склоподібний стан молекулярна рухливість значно уповільнюється, і реакція отвердження практично припиняється. Контролюючи зміну того чи іншого параметру в процесі отвердження можна робити висновки про певні етапи отвердження і ступінь завершеності реакції, що вкрай важливо для вирішення цілого ряду технічних завдань.

На нашу думку, цікавим є теплофізичний контроль за процесом утворення тривимірного полімеру по зміні теплофізичних коефіцієнтів, таких як питома теплоємність, коефіцієнти тепло- та температуропровідності [4]. Втім такі дані в сучасній літературі вкрай рідкі, а для епоксидних смол просто відсутні.

Введення модифікуючих добавок на стадії хімічного формування полімеру чинить різний вплив на швидкість протікання реакції та властивості кінцевого тривимірного продукту.

Об’єкти та методи дослідження. Для дослідження були обрані композиції на основі епоксиноволачної смоли УП-643, яку отверджували ізометилтетрагідрофталевим ангідридом (ІМТГФА) в присутності прискорювача реакції УП-606/2. Висока в’язкість смоли УП-643 не дає можливості проводити реакцію отвердження при кімнатних температурах оскільки вона є компаундом гарячого отвердження.

Промислову діанову смолу ЕД-20 модифікували епоксиетером (ЕТ) та дибутилфталатом (ДБФ). ЕТ містив 3,4 % епоксидних груп та 4,2 % гідрокси-

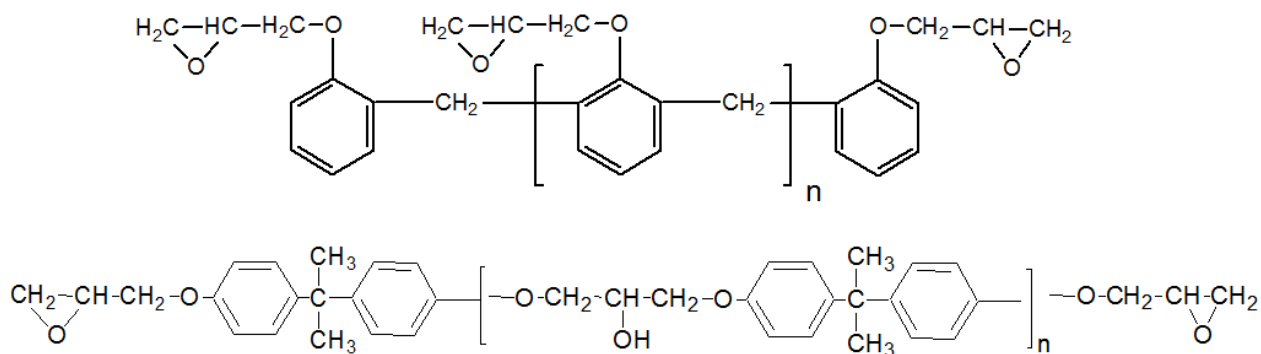


Рис. 1. Хімічні формули епоксиноволачної смоли УП-643 та діанової смоли ЕД-20.

льних груп. Його отримували шляхом етерифікації епоксидної діанової смоли Е-40 жирною кислотою талевого масла. Співвідношення Е-40 та жирної кислоти обирали таким чином, щоб кожна молекула епоксидетера мала одну функціональну епоксидну групу. Модифікатори вводились в кількостях 10 масових частин на 100 масових частин смоли. Композицію отверджували поліетиленполіаміном (ПЕПА) при температурі $T_{om} = 25^{\circ}\text{C}$ тобто отримували компаунд холодного отвердження.

Для вивчення процесу отвердження на різних стадіях нами застосовувалась наступна методика: після змішування епоксидної смоли (олігомеру) з отверджувачем, прискорювачем та модифікаторами, суміш розливали в разові форми і вміщували в термостат при заданій температурі отвердження. В передбачений експериментом момент часу потрібний зразок виймали з термостату і заморожували при температурі -196°C в рідкому азоті для припинення реакції. Відомо, що реакції отвердження та доотвердження можливі лише при температурах, більших за температуру склування T_g композиції [1, 2]. При отвердженні таких заморожених відібраних проб, в яких реакція отвердження була призупинена, спостерігали ендо- та екзотермічні ефекти, пов'язані із склуванням та доотвердженням відповідних проб. Теплові ефекти фіксували термобатарейми із 60 послідовно з'єднаних термопар за зміною питомої теплоємності C_p за допомогою динамічного калориметра, описаному раніше в [3] при лінійному нагріванні (Рис. 2).

Результати та їх обговорення. На рис. 2 представлені температурні залежності питомої теплоємності C_p композиції на основі смоли УП-643 на різних етапах отвердження. На температурних залежностях спостерігається “стрибок” теплоємності, який відповідає процесу переходу компаунду з склоподібного в високоеластичний стан, та інтенсивний екзотермічний процес, що відповідає доотвердженню. Його максимум припадає на 120°C . За площею цього максимуму визначали кількість теплоти, що виділяється в реакції доотвердження:

$$\Delta H = \frac{dC_p}{dT}$$

Ступінь конверсії епоксидних груп α_i , що характеризує завершеність реакції на будь-якій стадії отвердження визначали по тепловиділенню при реакції доотвердження:

$$\alpha_i = \frac{\Delta H_0 - \Delta H_i}{\Delta H_0}, \quad (1)$$

де ΔH_0 – кількість теплоти, що виділяється при повному отвердженні зразка від моменту замішування реагентів; ΔH_i – кількість теплоти, що виділяється при доотвердженні зразка в i -й момент часу.

Крім екзотермічного максимуму на всіх температурних залежностях теплоємності чітко реєструється процес склування композиції, в інтервалі температур $T < T_{om}$, яка передує екзотермічному максимуму (процес доотвердження в калориметрі). Із залежності видно, що із збільшенням часу отвердження зменшується екзотермічний максимум доотвердження, що відповідає зростанню конверсії ($\Delta H = \Delta H_{max} \rightarrow \alpha=0$; $\Delta H = 0 \rightarrow \alpha = \alpha_{max}$).

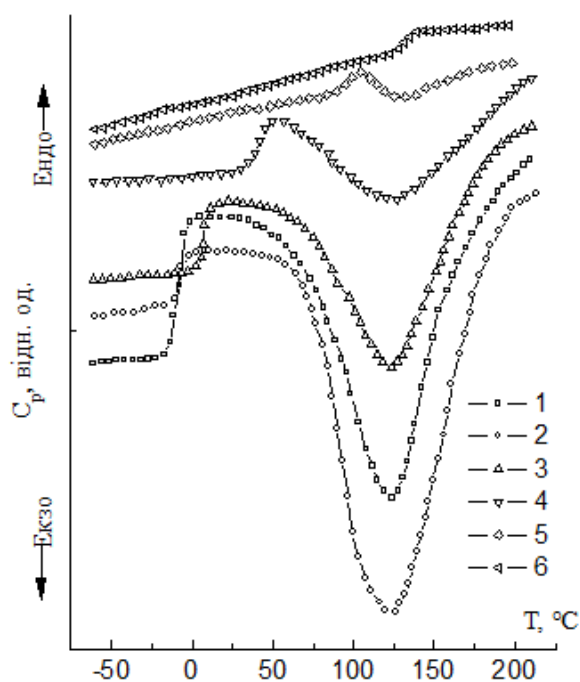


Рис. 2 Температурні залежності теплоємності епоксисмоли УП-643 отвердженої при 80°C впродовж: 1 – зразу після змішування, 2 – через 0.5 годин, 3 – 1.5 години, 4 – 3.25 годин, 5 – 10 годин, 6 – 80°C 3 години + 120°C-6 годин + 175°C-6 годин.

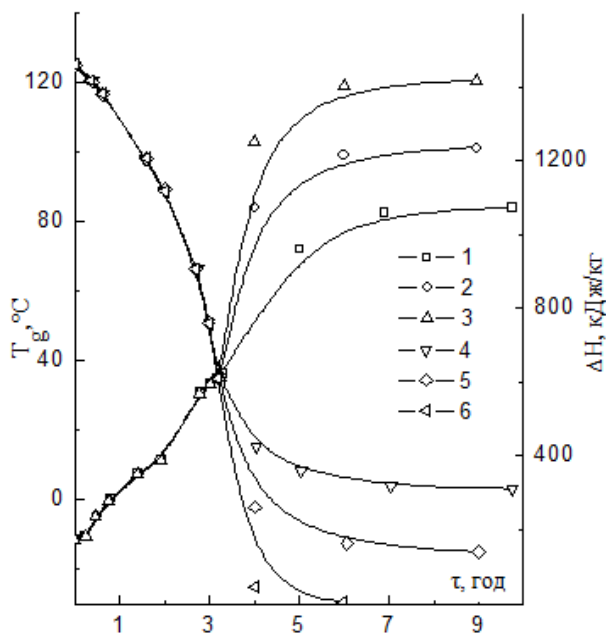


Рис.3. Залежність температури склування T_g : 1 – 80°C, 2 – 100°C, 3 – 120°C та величини тепловиділення ΔH : 4 – 80°C, 5 – 100°C, 6 – 120°C від часу отвердження смоли УП-643 ізометилтетрагідрофтлевим ангідридом при різних температурах.

Температура склування зростає і досягає рівноважного значення. Зростання ΔH композиції в процесі реакції пропорційне ступеню розкриття епоксидних груп [1], або концентрації хімічних зв'язок. Однак температура склування полімеру визначається переважно надлишковим вільним об'ємом, “замороженому” у полімерному склі (хоча й не тільки ним).

Як видно з рис. 3 зв певний момент часу настає уповільнення реакції (T_g перестає стрімко зростати, а величина тепловиділення ΔH , а отже і ступінь конверсії α стабілізуються). При цьому величини T_g та ΔH залежать від температури реакції. Уповільнення реакції не пов'язано із зменшенням кількості епоксидних груп.

Якщо зразок, що отверджувався при 100°C помістити в термостат при 120°C, то тепловиділення буде приблизно відповідати різниці кількості теплоти отвердження цього зразка при 120°C та 100°C. При цьому, як показав експеримент, температури склування систем, що отверджувались при 120°C та 100°C+120°C зрівнюються. Тобто, температура склування системи визначається кінцевою температурою доотвердження. Чим вища температура реакції (T_p) тим вища T_g та ступінь конверсії α (або менша кількість теплоти доотвердження ΔH).

Уповільнення реакції, про яке згадувалось вище, пов'язано не з тим, що система досягла таких ступенів конверсії, при яких повністю заморожується сегментальний рух ланцюгів сітки. В склоподібному епоксидному полімері при

даній температурі T_p зберігається певна молекулярна рухливість [4, 5]. Таке “виморожування” пов’язується із зменшенням вільного об’єму в системі при збільшенні ступеню конверсії, оскільки мікросітчастий (густозшитий) полімер упакований завжди краще за лінійні аморфні полімери.

Кожній температурі реакції T_p відповідає свій ступінь конверсії α , при якому полімер досягає склоподібного стану.

З рис. 2 видно, що температури склування композицій в дійсності близькі до температури реакції. Так буде продовжуватись доти, поки T_p не стане рівною граничній температурі склування полімеру, після чого $T_g = const \neq f(T_p)$. При цьому на залежності $C_p = f(T)$ повністю зникає екзотермічний максимум (криві з індексом б). Подальші зміни T_g можуть бути викликані лише умовами охолодження зразку (відпалювання, загартування).

Як видно з рис. 4, введення епоксидетера (ЕТ), що має в своїй молекулі одну епоксидну групу не змінює швидкості реакції (про що свідчить накладання кривих кінетики тепловиділення модифікованої і не модифікованої композицій). Поряд з цим присутність дибутилфталату (ДБФ) призводить до помітного уповільнення реакції. Композиція, модифікована ДБФ досягає рівної конверсії α (або ΔH) на $\approx 8 \div 9$ годин пізніше композиції модифікованої ЕТ та вихідної.

Зменшення швидкості реакції модифікованої ДБФ епоксидної смоли може бути поясненою меншими значеннями T_g . Однак при цьому слід було очікувати більші значення ступеню конверсії α (або менші ΔH доотвердження), що не спостерігається. Таким чином, уповільнення реакції слід пояснювати екрануванням молекулами ДБФ реакційноздатних груп епоксидної смоли та отверджувача.

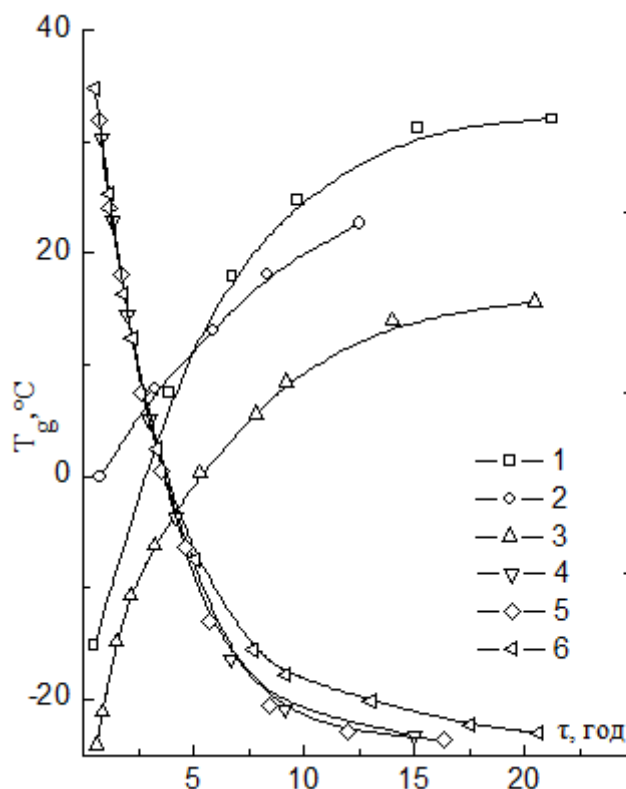


Рис. 4. Залежність температури склування T_g : 1 – ЕД-20, 2 – ЕД-20 + ЕТ, 3 – ЕД-20 + ДБФ та величини тепловиділення ΔH : 4 – ЕД-20, 5 – ЕД-20 + ЕТ, 6 – ЕД-20 + ДБФ від часу отвердження поліетиленполіаміном модифікованої смоли ЕД-20.

Висновки. Використання динамічного калориметру та методика дослідження відібраних проб епоксидного полімеру на різних етапах процесу отвердження дозволяють розрахувати зміну теплофізичних характеристик та оцінити ключові етапи цього процесу, такі як гелеутворення та склування.

Дослідження процесу доотвердження епоксидного полімеру на основі смоли УП-643 в динамічному калориметрі дозволяє показати, що температура

склування T_g та величина тепловиділення при доотвердженні ΔH швидше досягають рівноважних значень при більших температурах попереднього отвердження.

Температурні залежності теплоємності епоксидного полімеру на основі смоли ЕД-20 модифікованої епоксистером та дибутилфталатом дають можливість зробити висновок, що температура силювання T_g та величина тепловиділення при доотвердженні ΔH , а отже і ступінь завершеності реакції, досягають рівноважних значень швидше у випадку не модифікованої смоли та смоли модифікованої ЕТ, ніж у випадку смоли модифікованої ДБФ. Молекули дибутилфталату очевидно екранують епоксидні групи і, таким чином, гальмують реакцію.

Література:

1. Чернин И.З., Злобина М.И. Влияние режимов термообработки на термоупругие свойства эпоксидных композиций, отверждённых аминами алифатического типа //Высокомоле. соедин., С.Б. – 1974. –Т.16, №12.–С. 883-886.
2. Берлин Ал.Ал., Ошмян В.Г. Кинетика химических реакций в сетчатых полимерах // Высокомоле. соедин., С.А. – 1976. –Т.18, №10. –С. 2282-2287.
3. Січкара Т.Г., Рокицький М.О., Янчевський Л.К., Рокицька Г.В., Урсул К.В., Шут М.І. Теплофізичні властивості полімерних композитів на основі наповненого терморозширеним графітом поліхлортрифторетилену // Фізика аеродисперсних систем. – 2022. – №60. – С. 31-39.
4. Shut N.I., Sichkar T.G., Dryn A.P., Duschenko V.P. Change of thermal properties of epoxy polymers in the process of curing // Acta Polymerica. – 1987. –V.38, №7. –P.446-449.
5. Шут М.І., Січкара Т.Г., Малезжик П.М. Дослідження кінетики тверднення епоксидних полімерів в магнітному полі // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. –Т.13, № 1. – С.234-237.

T.G. Sichkar, M.O. Rokytskyi, L.Yu. Blagodarenko, A.M. Shut **Physical properties of epoxy polymers during curing process**

SUMMARY

Based on a study of the temperature dependences of the specific heat capacity C_p of selected samples of epoxy polymers UP-643 and ED-20 at different stages of the curing process, the change in thermophysical characteristics has been studied. Calculation of the glass transition temperature T_g , the heat release during post-curing ΔH and the degree of conversion α_i of epoxy groups made it possible to show the influence of the active modifiers epoxyether (ET) and dibutyl phthalate (DBP) on the rate of the curing reaction.

The use of a dynamic calorimeter and a technique for studying selected samples of epoxy polymer at different stages of the curing process made it possible to calculate the change in thermophysical characteristics and evaluate the key stages of this process, such as gelation and glass transition.

A study of the post-curing process of an epoxy polymer based on UP-643 resin in a dynamic calorimeter made it possible to show that the glass transition temperature T_g and the

amount of heat released during post-curing ΔH more quickly reach equilibrium values at high pre-curing temperatures.

The temperature dependences of the heat capacity of an epoxy polymer based on ED-20 resin modified with epoxyether and dibutyl phthalate made it possible to conclude that the glass transition temperature T_g and the amount of heat released during post-curing ΔH and the rate of completion of the reaction reach equilibrium values more likely in the case of unmodified and modified by ET resin than in the case resin modified by DBP. This fact can be explained by the fact that dibutyl phthalate molecules apparently shield the epoxy groups and, thus, inhibit the reaction.

Key words: *polymer, glass transition, curing, specific heat, epoxyether, dibutyl phthalate.*