

Е. Э. Самойлова

ПРИМЕНЕНИЕ ВНИЛОКСА В ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ КАК ЭФФЕКТИВНОГО РАЗБАВИТЕЛЯ

Изложены результаты исследования влияния винилокса, представляющего собой высокоактивный бифункциональный мономер 2-(винилокси)-этоксиметилоксиран, в качестве разбавителя эпоксидных композиций. Показано, что винилокс обеспечивает более высокий разбавляющий эффект по сравнению с традиционным разбавителем – крезилглицидиловым эфиром марки УП-616. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что добавка винилокса приводит к увеличению теплового эффекта и температуры начала реакции отверждения эпоксидной композиции. Зависимости прочности при растяжении, модуля упругости и адгезионной прочности при отрыве от концентрации винилокса имеют экстремальный характер с максимумом свойств при содержании разбавителя $5 \div 10$ масс. ч. Деформация при разрыве, работа разрушения, прочность при сдвиге клеевых соединений монотонно растут во всем изученном диапазоне концентраций винилокса, а температура стеклования монотонно снижается с ростом содержания разбавителя.

Результаты исследования динамо-механических свойств указывает на значительное увеличение динамического модуля упругости в стеклообразном состоянии полимера при введении винилокса. Эффект связан с образованием дополнительных химических и физических связей между ингредиентами системы за счет их большей подвижности в присутствии винилокса.

Эпоксидные композиционные материалы эффективно применяются в качестве коррозионных покрытий металлических и бетонных конструкций, а также для пропитки и герметизации трансформаторов и электродвигателей.

Для регулирования вязкости этих систем на практике применяют разбавители. При этом некоторые типы разбавителей в отвержденной композиции выполняют функцию модификатора, в определенных пределах регулируя физико-механические и эксплуатационные свойства [1, 2].

По химическому строению и активности относительно эпоксидных смол и отвердителей разбавители можно разделить на три типа [1]:

- 1) нереакционноспособные;
- 2) реакционноспособные, содержащие эпоксидные группы;
- 3) реакционноспособные, содержащие неэпоксидные функциональные группы.

Как правило, нереакционноспособные (например, дибутилфталат) разбавители при низких концентрациях оказывают незначительное влияние на физико-механические свойства. По мере повышения концентрации разбавителя обычно ухудшаются свойства отвержденной системы. При этом часть разбавителя может выделяться в процессе отверждения, что приводит к увеличению усадки и ухудшению адгезии.

Реакционноспособные неэпоксидные разбавители представляют собой, в частности, низковязкие отвердители, а также соединения, которые могут реагировать с отвердителями, а не с эпоксидными смолами.

С целью регулирования вязкости и физических свойств полимеров могут быть использованы ди- или полиэпоксидные реакционноспособные разбавители. При этом такие разбавители обычно снижают температуру тепловой деформации отвержденных систем.

Наибольшей разбавляющей способностью обладают моноэпоксидные разбавители. Кроме того, они, как правило, повышают жизнеспособность

композиций, улучшают их смачивающую способность и дают возможность увеличить количество вводимого наполнителя. В то же время моноэпоксидные разбавители отличаются повышенными летучестью и токсичностью, что в значительной мере ухудшает санитарно-гигиенические и экологические условия работы с композициями, в которых они присутствуют.

Поэтому поиск новых представителей этого класса соединений представляет несомненный интерес. В этом плане большой интерес представляет высокоактивный бифункциональный мономер 2-(винилокси)этоксиметилоксиран (техническое название «винилокс») [3, 4]. Это стабильная нетоксичная жидкость, которая может быть легко очищена перегонкой до требуемой степени чистоты.

В свете изложенного были проведены системные исследования влияния винилокса на комплекс технологических, физико-механических и адгезионных свойств эпоксидных композиций в сравнении с широко применяемым на практике крезилглицидиловым эфиром марки УП-616.

В качестве эпоксидного олигомера (ЭО) была использована промышленная диановая смола марки Epikote-828 (содержание эпоксидных групп 22,6 %, вязкость при 25 °С 12 -14 Па·с). Совмещение смолы с разбавителями проводили при комнатной температуре. Содержание разбавителей варьировали от 0 до 20 масс. ч. на 100 масс. ч. ЭО. Отверждение композиций проводили диэтилентриамином ДЭТА по режимам 22 °С / 240 ч (I – холодное отверждение) и 22 °С / 240 ч + 120 °С / 3 ч (II – отверждение с термообработкой).

Разрушающее напряжение при растяжении (σ_p) и деформацию при разрыве (ϵ_p) измеряли на динамометре типа Поляни [5] при скорости растяжения $3,8 \cdot 10^{-5}$ м/с. Модуль упругости (E) рассчитывали по наклону начального участка кривой $\sigma - \epsilon$. Мерой работы разрушения (A_p) служила площадь под кривой растяжения. Температуру стеклования (T_c) определяли при постоянной растягивающей нагрузке 1 МПа на приборе, описанном в [4]. Прочность при сжатии ($\sigma_{сж}$) определяли по ГОСТ 4651-82.

Адгезионную прочность при сдвиге (τ_b) и отрыве ($\sigma_{отр}$) определяли по ГОСТ 14759-69 и ГОСТ 14760-69 соответственно.

Динамические механические характеристики (динамический модуль упругости E', модуль потерь E'', тангенс угла механических потерь $\tan \delta$) измеряли на установке ДМА 983 термоаналитического комплекса DuPont 9900. На блоке Dual Sample 912 этого же комплекса методом дифференциальной сканирующей калориметрии определяли теплофизические свойства (температуру начала реакции T_n , максимальной скорости реакции T_m и тепловой эффект реакции Q).

Молекулярную массу участка цепи между узлами сшивки M_c рассчитывали по величине модуля высокоэластичности, измеренного при температуре $T = T_c + 50$ К (где T_c – температура стеклования), по формуле [6]:

$$M_c = 3\rho RT/E_{B,\epsilon}, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, ρ – плотность полимера.

Плотность узлов химической сетки n_c рассчитывали по формуле:

$$n_c = \rho / M_c \quad (2)$$

Вязкость композиций определяли с помощью вискозиметра ВЗ-246 с диаметром сопла 4мм и на вискозиметре ВПЖ-2.

Поскольку главная функция разбавителей понижать вязкость эпоксидных смол, была исследована зависимость вязкости композиций от содержания винилокса и УП-616.

Видно (рис. 1), что винилокс обладает большей разбавляющей способностью, о чем свидетельствуют меньшие значения вязкости во всем изученном диапазоне концентраций разбавителей.

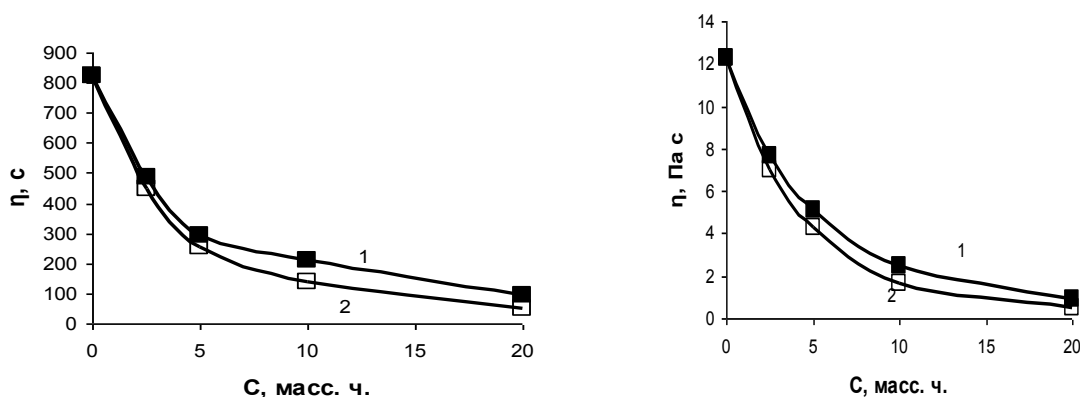


Рис. 1. Зависимость вязкости эпоксидных композиций от содержания разбавителей: УП-616 (1) и винилокса (2); а – условная вязкость, б – динамическая вязкость

Методом динамической сканирующей калориметрии установлено, что добавка разбавителей приводит к увеличению теплового эффекта реакции, а сама реакция в присутствии разбавителей начинается при более высокой температуре (табл. 1). В большей мере это присуще композициям, содержащим винилокс. Более весомо влияние разбавителей на температуру стеклования отвержденных систем. При этом во всем исследованном интервале концентраций разбавители, особенно винилокс, оказывают пластифицирующее влияние на эпоксидную матрицу, образованную базовой рецептурой (Epikote-828+ДЭТА).

Таблица 1

Влияние разбавителей на теплофизические свойства эпоксидных полимеров

Рецептура, масс. ч	Тепловой эффект реакции, Q, Дж/г	Температура начала реакции T_c^H , °C	Температура максимальной скорости реакции, T_m , °C	Температура стеклования, T_g , °C
Epikote-828-100 ДЭТА - 12	350,7	55,74	94,84	100,86
Epikote-828-100 Винилокс - 20 ДЭТА - 12	392,1	68,05	97,83	62,85
Epikote-828-100 УП - 616 ДЭТА - 15	388,1	64,18	98,35	77,35

В то же время, как следует из данных таблицы 2, зависимость механических, адгезионных свойств и температуры стеклования от

концентрации разбавителей не для всех параметров является монотонной. Для ряда характеристик (прочность при растяжении, модуль упругости, прочность при отрыве) наблюдается экстремальная зависимость с образованием максимумов для разных параметров при различных содержаниях разбавителя. Вместе с тем ряд параметров (деформация при разрыве, работа разрушения, прочность при сдвиге клеевых соединений для винилокса, прочность при сжатии и прочность при сдвиге клеевых соединений для УП-616) монотонно растут с увеличением содержания разбавителя. Температура стеклования, наоборот, монотонно убывает.

Таблица 2

Влияние разбавителей на свойства эпоксидных полимеров

Показатели свойств	Концентрация разбавителя, масс. ч. ¹⁾								
	Винилокс					УП - 616			
	0	5	10	15	20	5	10	15	20
Прочность при растяжении, σ_p , МПа	$\frac{44^2)}{58}$	$\frac{55}{65}$	$\frac{60}{71}$	$\frac{55}{76}$	$\frac{48}{70}$	$\frac{47}{66}$	$\frac{50}{66}$	$\frac{52}{63}$	$\frac{51}{60}$
Деформация при разрыве, ϵ_p , %	$\frac{2,1}{3,0}$	$\frac{2,4}{3,4}$	$\frac{2,8}{4,1}$	$\frac{3,1}{4,1}$	$\frac{3,8}{4,3}$	$\frac{1,9}{3,0}$	$\frac{2,3}{3,0}$	$\frac{2,4}{2,8}$	$\frac{2,3}{2,4}$
Модуль упругости, E, ГПа	$\frac{0,98}{1,25}$	$\frac{1,1}{1,3}$	$\frac{1,5}{1,55}$	$\frac{1,3}{1,55}$	$\frac{1,0}{1,48}$	$\frac{0,99}{1,2}$	$\frac{1,4}{1,5}$	$\frac{1,31}{1,43}$	$\frac{0,98}{1,39}$
Работа разрушения, A_p , кДж/м ²	$\frac{0,55}{1,04}$	$\frac{0,79}{1,75}$	$\frac{1,00}{1,75}$	$\frac{1,02}{1,81}$	$\frac{1,06}{1,80}$	$\frac{0,54}{1,19}$	$\frac{0,69}{1,17}$	$\frac{0,75}{1,06}$	$\frac{0,72}{0,86}$
Прочность при сжатии, $\sigma_{сж}$, МПа	$\frac{93}{116}$	$\frac{98}{116}$	$\frac{105}{118}$	$\frac{104}{116}$	$\frac{101}{112}$	$\frac{105}{115}$	$\frac{112}{124}$	$\frac{118}{127}$	$\frac{120}{128}$
Температура стеклования, T_c , °С	$\frac{56}{106}$	$\frac{56}{105}$	$\frac{54}{101}$	$\frac{51}{89}$	$\frac{46}{57}$	$\frac{56}{106}$	$\frac{55}{102}$	$\frac{53}{99}$	$\frac{49}{68}$
Прочность при отрыве клеевых соединений, $\sigma_{отр}$, МПа	$\frac{21,2}{28,6}$	$\frac{26,3}{38,8}$	$\frac{24,6}{39,5}$	$\frac{21,2}{37,9}$	$\frac{17,5}{36,5}$	$\frac{22,3}{36,4}$	$\frac{23,1}{35,7}$	$\frac{23,0}{33,1}$	$\frac{22,7}{30,8}$
Прочность при сдвиге клеевых соединений, τ_B , МПа	$\frac{9,9}{15,8}$	$\frac{17,4}{21,7}$	$\frac{19,7}{23,5}$	$\frac{20,5}{25,7}$	$\frac{21,1}{26,5}$	$\frac{16,3}{23,0}$	$\frac{19,3}{22,8}$	$\frac{20,9}{22,9}$	$\frac{21,4}{22,4}$

¹⁾ на 100 масс. ч. эпоксидной смолы;

²⁾ в числителе – отверждение по режиму I; в знаменателе – по режиму II.

При анализе динамических механических свойств, представленных в табл. 3, следует обратить внимание на следующие экспериментальные факты. Видно, что введение разбавителей приводит к заметному увеличению динамического модуля упругости в стеклообразном состоянии. Особенно, значителен эффект для винилокса. Это можно объяснить образованием

дополнительных связей между молекулами системы за счет большей их подвижности в присутствии разбавителя.

После термообработки динамический модуль упругости (E') снижается, особенно заметно для базового полимера и содержащего УП-616. По-видимому, такое поведение связано с тем, что дополнительные поперечные сшивки, образующиеся в отвержденной системе в результате воздействия повышенных температур, препятствуют более плотной упаковке подвижных элементов макромолекулярной цепи. Это приводит к уменьшению межмолекулярного взаимодействия и, как следствие, падению модуля.

Как видно из табл. 3, модуль высокоэластичности, измеренный при температуре $T_c + 50$ °С, уменьшается с введением разбавителей, особенно заметно для образцов, подвергнутых термообработке.

При добавлении разбавителя молекулярная масса участков цепи между узлами сшивки M_c повышается, а плотность химической сетки ρ_c , наоборот, понижается по сравнению с базовым образцом.

Пластифицирующее действие разбавителей находит свое отражение в ощущаемом снижении температур T_c^H (температура начального участка перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое), T_c^K (температура конечного участка перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое), $T_{tg\delta_m}$ (температура максимума тангенса угла механических потерь) и $T_{E''m}$ (температура максимума модуля потерь).

В тоже время значение модуля потерь E'' у образцов, содержащих разбавители выше, а величина $T_{tg\delta_m}$, наоборот, ниже, чем у базового полимера.

Таблица 3

Влияние разбавителей на динамические механические свойства эпоксидных полимеров

Наименование показателей свойств	Базовый полимер ¹⁾	Разбавитель	
		Винилокс	УП-616
Динамический модуль упругости E' , ГПа, при 25°С	<u>1,53</u> ²⁾ 1,14	<u>2,52</u> 2,50	<u>2,12</u> 1,42
Модуль высокоэластичности $E_{в.э}$, МПа	<u>16,15</u> 55,74	<u>14,71</u> 26,43	<u>12,90</u> 32,01
Молекулярная масса участка цепи между узлами сшивки M_c , кг/кмоль	<u>650,6</u> 231,2	<u>695,7</u> 401,5	<u>813,7</u> 328,1
Плотность сетки поперечных связей ρ_c , кмоль/м ³	<u>1,69</u> 4,75	<u>1,58</u> 2,74	<u>1,35</u> 3,35
Температура начального участка перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое, T_c^H , °С	<u>67,1</u> 117,2	<u>45,5</u> 59,8	<u>57,2</u> 68,8
Температура конечного участка перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое, T_c^K , °С	<u>76,8</u> 139,5	<u>64,7</u> 80,8	<u>71,6</u> 94,9
Максимальное значение тангенса угла механических потерь $tg \delta_m$	<u>1,2050</u> 0,6262	<u>0,9223</u> 0,5204	<u>0,9719</u> 0,5138
Температура $T_{tg\delta_m}$, °С	<u>78,31</u> 139,80	<u>66,26</u> 80,48	<u>72,87</u> 95,09
Максимальный модуль потерь, E''_m , МПа	<u>284,1</u> 139,7	<u>326,5</u> 259,5	<u>303,7</u> 156,9
Температура $T_{E''m}$	<u>73,41</u> 132,80	<u>58,92</u> 73,10	<u>66,46</u> 84,58

¹⁾ смола Epikote-828– 100 масс. ч.+ отвердитель ДЭТА – 12 масс. ч.;

²⁾ до черты – образцы отверждены по режиму I, после черты – по режиму II.

Выводы: Результаты проведенного исследования показывают, что винилокс может быть с успехом использован в эпоксидных композициях в качестве активного монофункционального разбавителя, обеспечивающего большой разбавляющий эффект и лучшие экологические, санитарно-гигиенические, физико-механические и адгезионные свойства в сравнении с традиционными разбавителями.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ли Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам / Ли Х., Невилл К. – М. : Энергия, 1973. – 416 с.
2. Хозин В. Г. Усиление эпоксидных полимеров / Хозин В. Г. – Казань : Изд-во ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.
3. Trofimov B. A. A new strategy in the synthesis of epoxy resins / Trofimov B. A., Nedolya N. A. // Reviews on heteroatom Chem. (Japan). – 1993. – Vol. 9. – P. 205–209.
4. Станкевич В. К. Технологические аспекты получения винилокса – нового перспективного мономера и полупродукта / В. К. Станкевич, Б. А. Трофимов, Л. Е. Белозеров // ВКН : расширенные тез. докл. всесоюз. конф. «Современные проблемы химической технологии», Красноярск, 1986. – 1986. - Т. 3. : Новые направления в комплексной переработке природного органического сырья. - С. 272–273.
5. Малкин А. Я. Методы измерения механических свойств полимеров. / А. Я Малкин., А. А Аскадский., В. В. Коврига – М. : Химия, 1978. – 336 с.
6. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. / И. И. Перепечко – М. : Химия, 1973. – 296 с.