

УДК 614.8

*П.А. Билым, канд. хим. наук, доцент, НУГЗУ,
А.П. Михайлюк, канд. хим. наук, доцент, профессор, НУГЗУ,
К.А. Афанасенко, преподаватель, НУГЗУ,
В.К. Мунтян, канд. техн. наук, заведующий кафедрой, НУГЗУ*

КИСЛОТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДОВ И ИХ МОДИФИЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ НА СЕТЧАТЫЙ ПОЛИМЕР В УСЛОВИЯХ ПОЖАРА

(представлено д-ром техн. наук Калугиным В.Д.)

По данным динамических механических испытаний в условиях низкоскоростного (равномерного) и высокоскоростного нагрева установлено действие отверждающего агента на сохранение теплоустойчивости и термостабильности сетчатого полиэпоксида. Найдены и интерпретированы интервалы мультиплетных переходов в главной релаксационной области

Ключевые слова: полиэпоксид, комплекс трехфтористого бора, скорость нагрева, акустические характеристики.

Постановка проблемы. Известно, что кислотные катализаторы, к числу которых относятся комплексы трехфтористого бора (КТБ) с аминопроизводными, получили широкое применение в качестве отвердителей эпоксиолигомеров для синтеза полимерных связующих высокомодульных композитных материалов [1]. Установлено, что для амина с низкой основностью процесс полимеризации эпоксициклов происходит столь бурно, что при нагреве до температуры ~35-40 °С за одну две минуты может образовываться блочный полимер с крайне неравновесной структурой. С другой стороны, амин, высвобожденный в ходе последовательных гидролитических превращений, вследствие низкой основности не способен к участию в реакции полиприсоединений с эпоксициклами и, соответственно, должен «остаться» в несвязанном виде в объеме полимерной матрицы [2].

Ранее было установлено, что наличие в полимерной матрице «свободных» реакционноспособных соединений в ряде случаев может приводить к получению полимера с комплексом специфических свойств [3]. В частности это касается соединений на основе полисопряженных молекулярных образований, действие которых при повышенных температурах, и в особенности при высоких скоростях нагрева может способствовать деструктивно-полимеризационным превращениям с образованием новой термодинамически стабильной

структуры, обеспечивая повышенную тепловую и термическую стойкость материала [4].

Постановка задачи и ее решение. В связи с особенностями поведения полимеров, содержащих сопряженные ароматические фрагменты, в работе поставлена задача по исследованию динамики изменения их термоупругих и релаксационных свойств в условиях пожара. Предложено рассмотреть в качестве стабилизирующей добавки кислотный катализатор отверждения эпоксида - соединение трехфтористого бора с донорным соединением динaftаленового типа.

Исходный диаминодинафтил (4,4'-диамино-1,1'-динафтил) и его комплексное соединение были получены по известным методикам [5, 6]. Для предотвращения на воздухе гидролиза полученных комплексов по окончании синтеза продукты обрабатывали этиловым эфиром.

Композиции готовили путем совмещения эпоксидного олигомера ЭД-20 (э.ч. = 21,47) и кислотного катализатора при массовом соотношении 100:5. Отверждение проводили по режиму: при комнатной температуре – 24 часа + 100 °С – 2 часа + 140 °С – 2 часа + 180 °С – 4 часа.

Поведение материала при интенсивных скоростях нагрева оценивали по изменению его акустической характеристики – скорости сдвиговых волн в образце. Расчет скорости звука c_t проводили по экспериментальным значениям динамического модуля сдвига G' и величине плотности блочных полиэпоксидов ρ , согласно приближенному выражению $c_t = \sqrt{\frac{G'}{\rho}}$. Динамический модуль упругости измеряли на обратном крутильном маятнике в режиме вынужденных резонансных колебаний в диапазоне частот 20-200 Гц и двух видов нагрева: линейном – 5 град/мин и скоростном. В последнем случае нагрев проводили в камере с помощью газовой горелки. Ее позиционирование и расход газообразного топлива позволило провести имитацию нагрева испытуемого образца в режиме нарастания температуры близком к условиям развития стандартного пожара. Для сравнения в работе приводятся экспериментальные зависимости поведения блочного полимера на основе ЭД-20, сшитого КТБ с α -нафтиламином, серийно выпускаемого под торговой маркой УП-605/1.

Рассмотрим сначала, каким образом происходит изменение c_t при низкой скорости нагрева образцов. Как видно из данных, представленных на рис. 1, переход полиэпоксидов из стеклообразного в высокоэластическое состояние сопровождается традиционным скачкообразным падением скорости сдвиговых волн. Используя общие представления о мультиплетном характере α -перехода в сшитых полимерах можно, по крайней мере, выделить два вида структурной организации в представленных системах. Во-первых, область более

рыхлых и менее упорядоченных участков аморфного сетчатого полимера, которые в интервале температур от T_1 до T_3 характеризуются размораживанием микроброуновского сегментального движения. Другим видом надмолекулярной организации в предствленных полимерах являются более упорядоченные или более плотно упакованные области. Для последних интервал релаксации находится в области повышенных температур и ограничивается температурным диапазоном между T_2 и T_4 . Если сравнить положение на температурной шкале области основных перегибов то видно, что для исследуемых полиэпоксидов T_1 и T_4 практически совпадают. Несмотря на определенные отличия сетчатых систем по величине плотности сшивки и степени реализации физических контактов в стеклообразном состоянии переход для них в высокоэластическое состояние заканчивается практически одновременно. Такой результат дает основание полагать, что при размягчении блочных эпоксидов полимеризационного типа происходит интенсивная релаксация, которая обусловлена скорее не топологическим устройством сетки, а ее напряженностью, приобретенной на стадии отверждения реакционной системы.

На рис. 1-б приведены температурные зависимости $tg \delta$ исследуемых полиэпоксидов в главной релаксационной области. Обращает на себя внимание тот факт, что вершина температурного максимума смещается в область повышенных температур при переходе от диаминного к монозамещенному аминному комплексу. Этот эффект становится понятным после анализа графиков $c_i=f(T)$ (см. рис. 1-а). При этом мультиплетность α -перехода на графиках $tg \delta=f(T)$ не проявляется, но отчетливо прослеживается на температурных зависимостях скорости звука. Поэтому широкий максимум $tg \delta$ в главной релаксационной области представленных систем можно рассматривать, как результат суперпозиции двух близко расположенных на шкале температур α_1 - и α_2 -пиков механических потерь. Несимметричность формы результирующего максимума определяется, по-видимому, неодинаковой высотой суммируемых гауссовых кривых. Однако, наблюдаемая тенденция к снижению максимума и уширения пика соответствует традиционному виду зависимости $tg \delta=f(T)$ при повышении плотности сшивки полиэпоксидного связующего.

Иная картина изменения акустических характеристик наблюдалась при увеличении темпа нагрева. Так, нарастание температуры в испытательной камере при условиях близких к развитию стандартного пожара, вызывает сдвиг температурно-временных характеристик размягчения образца в область более высоких температур. В этом случае более интенсивно теряет упругие свойства (размягчается) образец, отвержденный комплексом с моноамином. Однако, вместо четырех перегибов кривые скорости звука прописываются двумя об-

ластями скачкообразного падения скорости сдвиговых волн. Причем, расположение перегибов по оси температур, не позволяет провести однозначную оценку по их отнесению к характерным температурным интервалам области стеклообразного перехода.

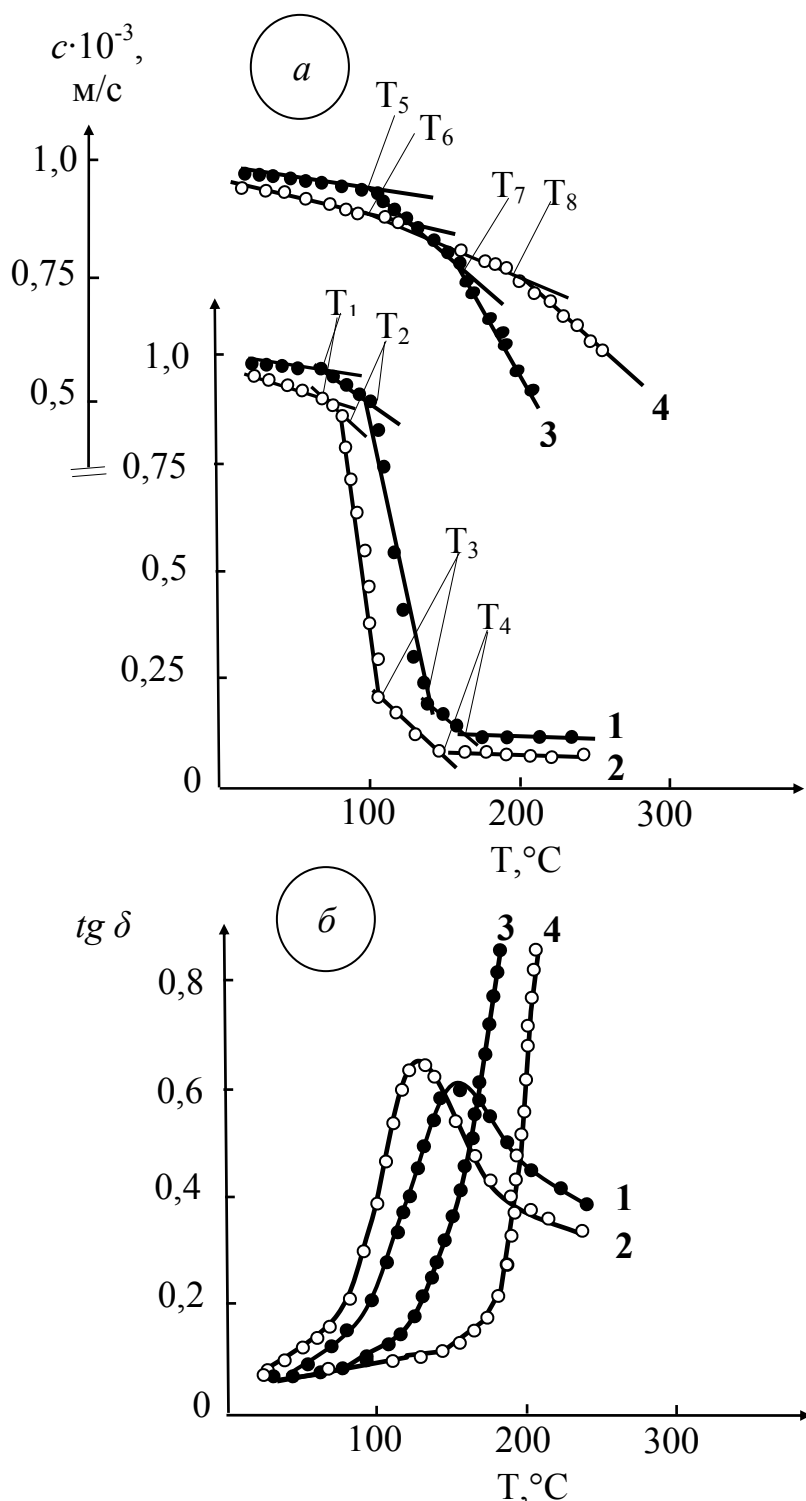


Рис. 1 – Температурная зависимость скорости сдвиговых волн (а) и тангенса угла механических потерь (б) для полиэпоксида при линейном нагреве – 1, 2 и в режиме медленно развивающегося пожара – 3,4. Отвердители: КТБ с α -нафтиламином - (кривые 1, 3) и КТБ с 4,4'-диамино – 1,1'-динафтилом – (кривые 2, 4)

В связи с этим целесообразно более подробно остановиться на особенностях изменения характеристических температур мультиплетного перехода в главной релаксационной области от скорости нагрева. Для этого, с учетом аппаратурных возможностей, дополнительно были проведены динамические механические испытания при скоростях нагрева 10, 15 и близкой к 20 град/мин. По результатам данных исследований были построены экспериментальные зависимости изменения характеристических температур переломов на кривых $c_i=f(T)$ от программируемой скорости нагрева.

Как видно из данных, представленных на рис. 2, найденная экспериментальная зависимость позволяет достоверно проводить интерпретацию структурных переходов, наблюдаемых при нагреве образца в режиме медленно развивающегося пожара. Судя по положению отдельно нанесенных точек, соответствующих температурам перегибов на зависимости c_i от T , можно однозначно свидетельствовать об их отнесении к конкретному виду релаксационного процесса. Так, установленные температуры переломов для режима медленно развивающегося пожара (см. рис. 1) удовлетворительно накладываются на линейные зависимости, которые построены по точкам T_1 и T_2 . Переходы T_1 и T_2 относят к низкотемпературным границам α -релаксации в областях с двумя различными уровнями надмолекулярной организации. Поэтому, как при низкоскоростном (программируемом) режиме нагрева, так и скоростном (режиме медленно развивающегося пожара) однозначно наблюдаются двойные переходы, соответствующие началу релаксационного процесса. Дополнительным подтверждением этому является то, что кривые, построенные по значениям T_3 и T_4 , существенно отклоняются от рассмотренной серии линейных зависимостей и характеризуются заметной нелинейностью и удаленностью от температур переходов T_5, T_6, T_7 и T_8 , фиксируемых при нарастании температуры в режиме пожара.

Остается выяснить вопрос о разнице в отклонении структурных переходов по температурной шкале для исследуемых полиэпоксидных систем. Следует напомнить, что данные полиэпоксиды представляют собой полимеры сетчатого строения. Причем, сетка образована в результате миграционной полимеризации исходного олигомера с участием замещенных кислоты Льюиса. Это означает, что сетки полученных полимеров имеют аналогичное строение и по брутто-составу существенно не отличаются. Основным отличием рассматриваемых систем является присутствие в полимерной матрице в свободном (несвязанном) или частично связанном состоянии протонодонорных соединений – аминов на основе моно- и динифталина или их комплексов (аддуктов) с трехфтористым бором. Поскольку углеводороды с конденсированными ядрами способны быть инициатора-

ми пиролизических превращений, то очевиден факт ускорения прохождения процессов конденсационного уплотнения с образованием более термодинамически устойчивых структур.

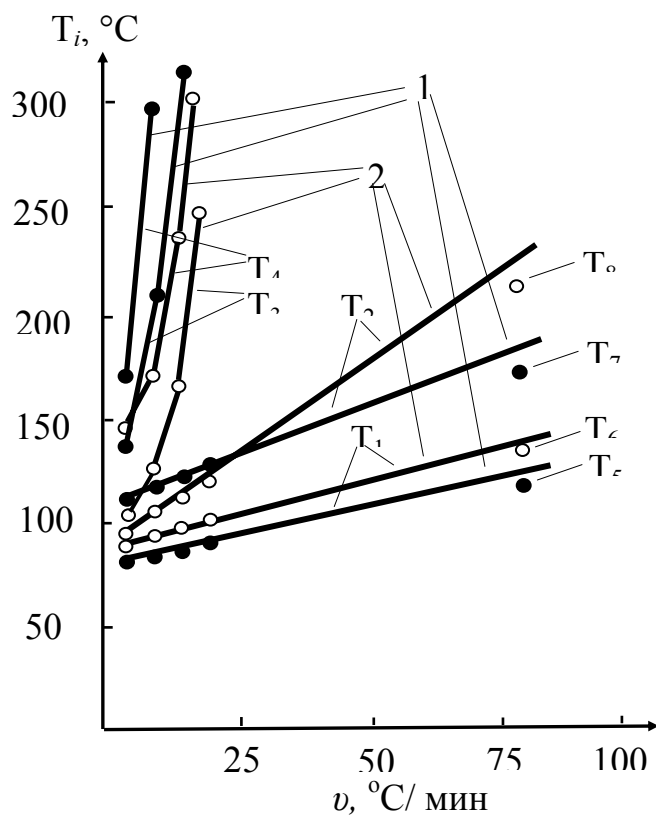


Рис. 2 – Зависимость изменения характеристической температуры скачкообразного снижения скорости сдвиговых волн в образце от скорости его нагрева. Отвердитель: КТБ с α -нафтиламином - (кривые 1) и КТБ с 4,4'-диамино – 1,1'-динафтилом – (кривые 2)

Не останавливаясь на возможных механизмах реакций пиролизического превращения, более подробно рассмотрим экспериментальные данные, касающиеся кинетики прохождения релаксационных процессов, которые по сути и ответственны за повышение температуры начала интенсивного размягчения системы. Воспользуемся для этого экспериментальными зависимостями $\tan \delta$ от T и проведем по ним расчет «кажущейся» энергии активации при различных скоростях нагрева. Величины E_a рассчитывали по известной методике [7]. Как видно из данных, приведенных на рис. 3, во всех случаях с ростом скорости нагрева наблюдается повышение энергии активации. Причем, интенсивность роста E_a от скорости нагрева для системы, отвержденной в присутствии комплексного соединения на основе биядерного аминопроизводного, значительно выше, чем для его одноядерного аналога. В соответствии с общим правилом релаксационной теории в конденсированных полимерных телах для размораживания сегмента большего размера требуется большая тепловая

энергия. Следовательно, чем больше энергия активации, тем больший размер сегмента размораживается при температуре стеклования. В тоже время, сопоставление экспериментальных величин E_a со значениями характеристических температур начального этапа α -релаксации указывает на неоднозначность данного вывода. Установлено, что увеличению энергии активации соответствует интенсивный прирост характеристической температуры T_2 до значений T_7 и T_8 , при незначительном смещении по температурной шкале перегиба T_1 до значений T_5 и T_6 . Следовательно, для сохранения текущей прочности материала при экстремальных тепловых воздействиях необходимо применять связующее с максимальным уровнем уплотнения. Последнее относится к уровню надмолекулярной организации сетчатого полимера с минимальной долей менее уплотненных, более разрыхленных областей в объеме матричного связующего. Тривиально решить такую проблему можно на стадии получения сетчатого полимера, используя ступенчатый нагрев при отверждении с более длительными стадиями прогрева, последующей длительной термообработкой при температурах выше T_{cm} и плавным режимом охлаждения до температуры окружающей среды.

Остается открытым вопрос о различиях интервалов запаздывания структурных переходов для исследуемых полимеров. Так, было установлено, что в условиях скоростного нагрева (режиме медленно развивающегося пожара) исследуемые полиэпоксиды характеризуются различным расширением переходных зон ΔT_{57} и ΔT_{68} (см. рис. 1).

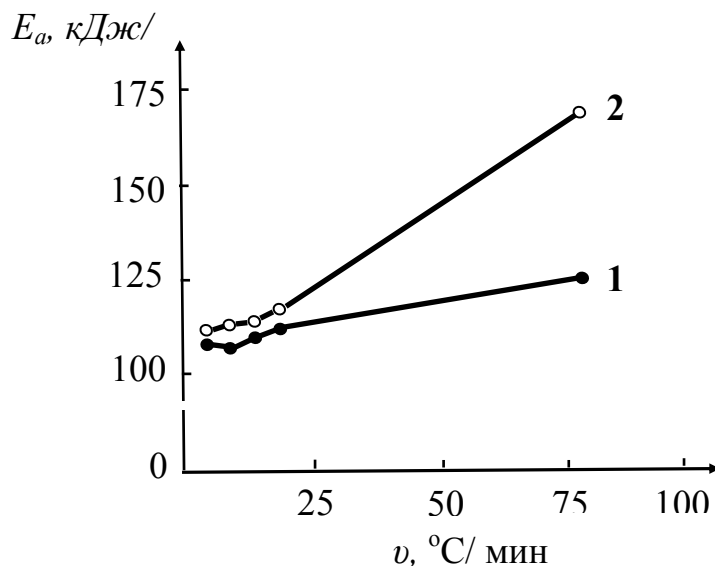


Рис. 3 – Зависимость величины энергии активации стеклообразного перехода сетчатого полиэпоксиды от скорости нагрева. Отвердители: КТБ с α -нафтиламином - 1 и КТБ с 4,4'-диамино – 1,1'-динафтилом – 2

Еще одно немаловажное обстоятельство – различие в уменьшении для них скорости звука в переходной области. Судя по экспериментальным зависимостям, для полиэпоксида, отвержденного комплексом с диаминодинафтилом, скорость звука с ростом температуры в зоне ΔT_{68} убывает незначительно и достигает температуры перехода T_8 значительно позже по времени.

На наш взгляд, наблюдаемое отличие состоит в характере прохождения твердофазных процессов, включающих протекание относительно простых реакций, таких как, рекомбинация радикалов и радикальных пар, низкомолекулярное окисление макрорадикалов. Кроме этого, в процессе деструкции полимеров могут образоваться продукты реакции, которые катализируют не только процесс распада полимера, но и его твердофазную постполимеризацию. Очевидно, что в данном случае, внесение в систему большей доли сопряженных ароматических группировок, за счет применения в качестве донора КТБ диаминодинафтила, благоприятно влияет на сохранение теплоустойчивости и термостабильности сетчатого полимера при экстремальных тепловых воздействиях.

Выводы. Исследования показали, что применение соединений с системой сопряженных связей, которые используют в качестве отверждающих агентов эпоксидов, обеспечивает при нагреве полимера стабилизирующий эффект. С переходом от моно- к биядерному донору комплексного соединения, а также при увеличении темпа нагрева, действие кислотного катализатора отверждения усиливается.

2. По температурной зависимости акустических свойств найдены и интерпретированы основные интервалы структурных переходов в сетчатом полимере, что однозначно свидетельствует об их отнесении к конкретному виду релаксационного процесса. Для сохранения текучей прочности материала необходимо достижение максимального уровня уплотнения сетки полимера, как на стадии его получения, так и за счет твердофазных пиролитических превращений при экстремальных тепловых воздействиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Композиционные материалы. Справочник / [Васильев В.В., Протасов В.Д., Алфутов Н.А. и др.], под ред. В.В. Васильева. – М.: Машиностроение, 1990 – 512 с.

2. Билым П.А. Особенности термической и термоокислительной деструкции эпоксидов, отвержденных комплексами трехфтористого бора / Билым П.А. // Вестник НТУ «ХПИ»: Сб. научн. трудов. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2008, Вып. 39. – С. 176 – 181.

3. Берлин А.А., Гейбрих М.А. Химия полисопряженных систем: [производственное издание]. – М.: Химия, 1983. – 271 с.

4. Билым П.А. Особенности высокотемпературного структурирования полимерных связующих стеклопластика на начальной стадии развития пожара / Билым П.А., Михайлюк А.П., Афанасенко К.А. // Проблемы пожарной безопасности: Сб. науч. тр. – Харьков: УГЗУ, 2009. – Вып. 26. – С. 25 – 31.

5. Доналдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. – М.: Госхимиздат, 1963. – 656 с.

6. Билым П.А. Аддукты трехфтористого бора с ароматическими диаминами в качестве отвердителей эпоксидиановых смол / Билым П.А., Преждо В.В., Сергеев В.А., Неделькин В.И., Дубовик И.И. // Пластические массы, 1990. - № 7. – С. 82 – 84.

7. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров.- М.: Химия, 1978. – 312 с.

nuczu.edu.ua

П.А. Білим, О.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко, В.К. Мунтян

Кислотні каталізатори ствердіння епоксидів та їх модифікуюча дія в умовах екстремальних температурних впливів на сітчастий полімер

За даними динамічних механічних випробувань в умовах низько швидкісного (рівномірного) та високошвидкісного нагріву встановлена дія стверджуючого агента на збереження теплостійкості та термостабільності сітчастого поліепоксиду. Знайдені та інтерпретовані інтервали мультиплетних переходів в головній релаксаційній області.

Ключові слова: поліепоксид, комплекс трифтористого бора, швидкість нагріву, акустичні характеристики.

Bilym P., Mikhailuk A., Afanasyenko K., Muntyan V.

Acid catalysts of hot-setting for epoxy and their modifying action in the conditions of extreme thermal affecting to the cellular polymer

From data of dynamic mechanical tests in the conditions of low-speed (regular) and high-speed heating it is set effect of hardening agent on the maintenance of thermal endurance and thermostability of cellular polyepoxy. Found and interpreted intervals of multiplet transitions in main relaxation area.

Keywords: polyepoxy, complex of the three-fluorine boron, heating speed, acoustic descriptions.