

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИАКРИЛОВОГО ОЛИГОМЕРА

Петров Н.С.*

«ТД Хайлон-Рус»

*rnd_chemist@mail.ru

Аннотация. В статье представлены результаты исследования термомеханических свойств композиции на основе эпоксиакрилового олигомера методом термомеханических кривых. Показано, что термомеханические кривые эпоксиакрилатов, с одной стороны, соответствуют термомеханическим кривым густосетчатых полимеров, с другой стороны – аморфным термопластам. Определены основные термомеханические свойства исследуемой олигомерной композиции. Показано влияние системы отверждения и мономерного состава олигомерной композиции на степень сшивания и температуры фазовых переходов.

Ключевые слова: эпоксиакрилат, термомеханика, стеклование, физические состояния, масса межзвенового фрагмента цепи, плотность сшивки

RESEARCH OF THE THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF EPOXYACRYLATE OLIGOMER

Petrov N.S.

«Trade House Hilong-Rus»

Abstract. The article presents the results of the research of thermomechanical properties of epoxy-acrylic composition by the method of thermomechanical curves. It was shown that the thermomechanical curves of epoxy acrylates, on the one hand, correspond to the thermomechanical curves of densely meshed polymers, on the other hand, amorphous thermoplastics. The main thermomechanical properties of the studied oligomeric composition were determined. The influence of the curing system and the monomeric composition on the degree of crosslinking and phase transition temperatures of the cured material was shown.

Keywords: epoxyacrylate, thermomechanics, glass transition, physical condition, molecular weight between cross-links, crosslink density

Введение

Материалы на основе эпоксиакриловых олигомеров обладают уникальным сочетанием ценных эксплуатационных свойств, обусловленных индивидуальными свойствами входящих в состав отдельных компонентов, обеспечивающих их широкое применение в различных отраслях промышленности в качестве основы для лакокрасочных материалов, композитов, клеев, герметиков, компаундов и т. д. [1–3]. Данные изделия на основе эпоксиакрилатов эксплуатируются в отвержденном или стеклообразном состоянии. Таким образом, зная температуру стеклования и изучив факторы, влияющие на температуру стеклования данного олигомера, можно прогнозировать сферы эксплуатации конечного материала, а также целенаправленно регулировать данный параметр и конечные свойства отвержденного олигомера.

Целью данной работы являлось исследование термомеханических свойств композиции на основе синтезированного [4–6] эпоксиакрилового олигомера для прогнозирования потенциальных условий эксплуатации готовых изделий, а также изучения влияния системы отверждения и мономерного состава композиции на температуру стеклования и массу межзвенового фрагмента цепи для постановки задач дальнейшей модификации синтезированного эпоксиакрилата и УФ-отверждаемых защитных покрытий на его основе.

Теоретическая часть

Температура стеклования является важным параметром полимеров, определяющим эксплуатационные характеристики, такие как теплостойкость, а также параметры процессов переработки полимерных материалов в изделия. Она определяется типом, строением цепи полимера, его молекулярной массой, степенью сшивки, а также химическим составом композиции, наличием добавок, наполнителей или пластификаторов [7, 8].

Среди существующих многочисленных методов определения теплостойкости и температуры стеклования полимеров широкое распространение получили термические методы анализа такие, как термомеханический анализ (ТМА), дифференциально сканирующая калориметрия (ДСК), дифференциально термический анализ (ДТА), динамический механический анализ (ДМА) и другие. Для конструкционных твёрдых материалов теплостойкость можно оценить по изменению жёсткости при изменении температуры так называемой деформационной теплостойкости – температуры, при которой начинает развиваться деформация образца, находящегося под определённой нагрузкой и нагреваемого с определённой скоростью. Метод термомеханических кривых (ТМК) является одной из разновидностей термомеханического анализа полимеров. Его суть состоит в оценке деформационного поведения исследуемого образца, непрерывно нагруженного неизменным усилием и помещенного в неизотермическое тепловое поле. Результатом наблюдения за линейно изменяющейся температурой и соответствующими значениями контролируемого размера в виде двумерного графика, где абсцисса является температурой, а ордината функцией деформации – называется термомеханической кривой. Методом термомеханических кривых могут быть определены температуры размягчения, стеклования и перехода в высокоэластическое состояние [9]. Термомеханические исследования позволяют в первом приближении численно оценить важнейший параметр пространственной сетки – молекулярную массу межузлового фрагмента (M_c). Информация о M_c позволяет уточнить влияние отвердителя и активного разбавителя, оценить густоту сшивки.

Объекты и методы исследования

Термомеханические исследования цилиндрических образцов отверждённых эпоксиакриловых олигомерных композиций проводились методом термомеханического анализа по ГОСТ 32618 с использованием консистометра Хепплера. [10]. В качестве образцов были использованы цилиндры диаметром 10 мм и высотой 15 мм из отверждённой эпоксиакриловой композиции. Скорость нагрева образцов была установлена 2 °С/мин, величину нагрузки на образец устанавливали 1,5 кгс/см². Для проведения экспериментов был получен ряд композиций с различным составом и системой отверждения, приведённым в табл. 1, на основе синтезированного эпоксиакрилата согласно разработанной методике [4–6], представляющих собой растворы эпоксиакрилового олигомера в активных разбавителях способных к радикальной полимеризации по двойным связям. Формирование отвержденных образцов эпоксиакриловой композиции осуществлялось путем радикальной полимеризации за счет химического инициирования.

Таблица 1

Состав отверждаемых эпоксиакриловых композиций

№	Инициатор, % масс.	Активный разбавитель, % масс.
1	1,1 % – МЕКП, 0,9 % – Со	25 % – Стирол
2	1,1 % – МЕКП, 0,6 % – Со, 0,75 % – ДМА	25 % – Стирол
3	1,1 % – МЕКП, 0,6 % – Со, 0,75 % – ДМА	25 % – Метилметакрилат
4	1,1 % – МЕКП, 0,6 % – Со, 0,75 % – ДМА	25 % – Бутилакрилат

Результаты термомеханических исследований представляли в виде графиков – термомеханических кривых, построенных в координатах зависимости деформации от температуры (λ -T). По результатам исследований определяли основные температуры фазовых переходов, молекулярную массу межузлового фрагмента цепи (M_c , г/моль) и плотность сшитой структурной сетки (N_c , моль/см³). Молекулярную массу межузлового фрагмента цепи M_c рассчитывали по формуле:

$$M_c = 3\rho RT/E_{вз}. \quad (1)$$

Плотность сшивки N_c рассчитывали по формуле

$$N_c = \rho / M_c, \quad (2)$$

где ρ – плотность испытуемого образца, г/см³; T – начальная температура высокоэластического состояния, К; R – газовая постоянная, кгс·см/моль·К; E_b – модуль высокоэластичности, МПа [10].

Результаты и их обсуждение

На *рис. 1* представлены ТМК ненаполненных образцов эпоксиакрилатных композиций различного состава. При температуре ниже температуры размягчения (T_r) образцы находятся в твёрдом состоянии. При нагревании они начинают размягчаться и под действием приложенной нагрузки их деформация растёт, затем стабилизируется на некотором уровне, соответствующем высокоэластическому состоянию. Температурой, разделяющей область стеклообразного и высокоэластического состояния, является температура стеклования (T_g). Параметром, позволяющим установить величину T_g , является скорость развития деформации на участке подъёма кривой. Температура, при которой скорость будет максимальной, является температурой стеклования. Её определяют путём графического дифференцирования кривой подъёма и нахождением точки максимума, при которой начинается переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние и завершается температурой перехода в высокоэластичное состояние, в так называемую горизонтальную площадку, «плато». Основным отличительным признаком высокоэластической деформации является ее обратимость. Тип деформации определяли проверкой на обратимость – снятием на некоторое время нагрузки на пуансон. При возвращении груза образец быстро восстанавливал свой размер. Другим способом определения природы «плато» являлось проведение повторного опыта, в котором образец, идентичный исследуемому, предварительно прогревался без груза до определенной температуры $T_{вэ}$. В обоих случаях результат был идентичен. Это исключало возможность образования кристаллических либо жестких сетчатых структур в процессе эксперимента.

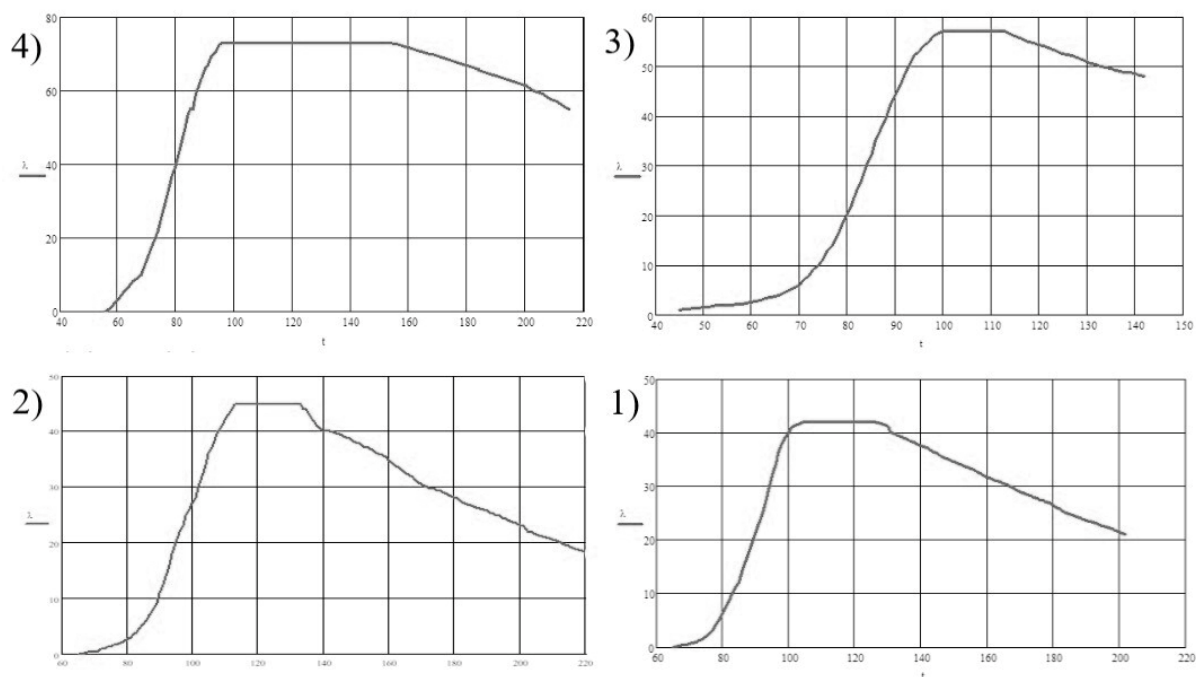


Рис. 1. Термомеханические кривые композиций различного состава на основе эпоксиакрилового олигомера

При температуре выше диапазона высокоэластического состояния наблюдается обратный ход кривой. Причина заключается в том, что при равномерном нагревании и непрерывном действии груза, в определенном температурном интервале деформация полимера не возрастает, как обычно, а убывает: на кривой отмечаются экстремумы. По мере увеличения нагрузки обратный ход делается все менее выраженным. Причины возникновения обратного хода деформации вызваны тепловым расширением материала и заключаются в том, что фрагменты цепей пространственной сетки находятся в колебательном движении. Частота межмолекулярных взаимодействий цепей определяет упругость колебательной сис-

темы. С увеличением температуры растёт частота актов межмолекулярного взаимодействия и, соответственно, возрастает упругость системы.

Таким образом, ТМК эпоксиакрилатов, с одной стороны, соответствуют ТМК густосетчатых полимеров, с другой стороны, на них присутствует выраженное «плато» перехода в высокоэластическое состояние, как у аморфных термопластов. Вид кривых остаётся неизменным вне зависимости от природы и количества активного разбавителя и выбранной системы отверждения. Природа активного разбавителя и система отверждения влияет на температуры размягчения, стеклования и высокоэластичности (табл. 2).

Таблица 2

Термомеханические параметры отверждённых эпоксиакриловых композиций

Параметр	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
Температура размягчения, °С	63	65	43	55
Температура стеклования, °С	92	95	85	78
Температура перехода в высокоэластичное состояние, °С	106	116	101	95
Температурный интервал высокоэластичного состояния, °С	106–126	116–137	101–113	95–157
Температура начала инверсии деформации, °С	126	137	113	157
Мс, г/моль	245	213	286	355
Нс, моль/см ³	4,4	4,69	3,50	2,81

Меньшее значение Тс и большее Мс у образца 1, по сравнению с образцом 2, свидетельствует о том, что при добавлении в систему ДМА образуются дополнительные узлы сшивки, приводящие к уменьшению длины Мс и увеличению Тс. Так как уменьшение длины Мс за счёт увеличения содержания связей затрудняет молекулярную подвижность полимерной матрицы, то таким образом увеличиваются сами температуры переходов, а также замедляется переход из одного физического состояния в другое. Плотность сшивки Нс напрямую связана с молекулярной массой межузлового фрагмента. Молекулярная масса межузлового фрагмента обратно пропорциональна количеству связей и плотности сшивки. Помимо влияния системы отверждения, на величину Мс напрямую влияет химический состав олигомерной композиции. Так, в ряду образец 2 > образец 3 > образец 4 происходит увеличение плотности сшивки и уменьшение значения Мс, при этом увеличивается плотность упаковки и затрудняется подвижность полимерной матрицы.

Заключение

На основании проведённых экспериментов подтверждено, что эпоксиакриловые олигомеры сочетают в себе характеристики входящих в состав виниловых и эпоксидных олигомеров, что отражается на их термомеханических свойствах. Показана зависимость между значением температуры стеклования, степенью сшивки, значением массы межузлового фрагмента и влиянием системы отверждения и свойств активного разбавителя на эти параметры.

Использование отвердителей, обеспечивающих упрочение по дополнительным реакциям, кроме радикальной полимеризации по двойным связям, приводит к образованию дополнительных связей и более плотной сшивке, что в конечном итоге повышает температуру стеклования. Разные типы активных разбавителей, вшиваясь в матрицу, варьируют ее жесткость и значение Мс, регулируют содержание связей, оказывают стерический эффект, затрудняя молекулярную подвижность полимерной матрицы и таким образом замедляя переход из одного физического состояния в другое. Температуры стеклования исследованных образцов позволяют эксплуатировать изделия на их основе при температурных режимах не выше 80–90 °С. Для формирования покрытий с более высокими термическими характеристиками может быть рекомендовано использование активных разбавителей или смол, обладающих более высокой температурой стеклования.

Библиография

1. Сивергин Ю.М., Усманов С.М. Синтез и свойства олигоэфир (мет)акрилатов. М.: Химия, 2000. 419 с.
2. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. 231 с.
3. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия, 2009. 556 с.
4. Петров Н.С., Сивцов Е.В., Семенова А.Д. Исследование синтеза эпоксиакрилового олигомера с помощью спектроскопии ЯМР ^1H // Известия СПбГТИ(ТУ). 2017. № 39. С. 57–62.
5. Петров Н.С., Бабкин О.Э., Ильина В.В. Ингибирование спонтанной полимеризации при синтезе эпоксиакрилового олигомера // Химическая технология. 2023. Т. 24, № 5. С. 171–176.
6. Петров Н.С., Бабкин О.Э., Ильина В.В. Получение эпоксиакрилового олигомера для фотоотверждаемых лаков // Клеи. Герметики. Технологии. 2023. № 12. С. 30–34.
7. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия, 1989. 430 с.
8. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987. 192 с.
9. Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д., Крыжановская Ю.В. Технические свойства полимерных материалов. СПб.: Профессия Петропринт, 2005. 235 с.
10. Крыжановский В.К., Бурлов В.В. Прикладная физика полимерных материалов. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2001. 261 с.