

УДК 678.8

*Д.Д. Найденов¹, М.А. Хасков¹, А.П. Петрова¹***ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ
ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ
НА ПРИМЕРЕ КЛЕЕВОЙ МАТРИЦЫ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-47-57

Дано представление о процессах, проходящих в эпоксидной клеевой системе при ее отверждении. Исследована кинетика отверждения термореактивной составляющей клеевой системы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Предложена и экспериментально подтверждена кинетическая модель отверждения. Экспериментальным путем определена зависимость температуры стеклования от степени отверждения. Проведен анализ полученных экспериментальных данных и построена диаграмма изотермических превращений (ТВП-диаграмма) исследуемой композиции. На полученную кривую нанесены изоконверсионные кривые, которые могут быть использованы для прогнозирования времени хранения клеевой композиции.

Ключевые слова: клеевая композиция, отверждение, ТВП-диаграмма, кривая отверждения, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), гелеобразование, степень превращения.

*D.D. Naydenov¹, M.A. Haskov¹, A.P. Petrova¹***CONSTRUCTION OF THE DIAGRAM
OF ISOTHERMAL TRANSFORMATIONS
OF THERMOSETTING POLYMERS
ON THE EXAMPLE OF THE ADHESIVE MATRIX**

The paper gives an idea of the processes taking place in the epoxy adhesive system during its curing. Kinetics of curing of thermosetting component of adhesive system by DSC method is investigated. A kinetic model of curing is proposed and experimentally confirmed. The dependence of the glass transition temperature on the degree of curing was determined experimentally. The analysis of the obtained experimental data is carried out and the diagram of isothermal transformations (TTT-diagram) of the studied composition is constructed. Isoconversion curves are applied to the resulting curve, which can be used to predict the storage time of the adhesive composition.

Keywords: adhesive composition, curing, time-temperature-transformation diagram, curing curve, DSC, gelation, degree of conversion.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

В настоящее время разработка высоконаполненных функциональных полимерных систем с повышенными деформационными характеристиками является важной и актуальной задачей [1, 2].

Следует учитывать, что при разработке клеевых систем, используемых при склеивании двух компонентов с различными температурными коэффициентами линейного расширения (ТКЛР) в условиях циклического температурного воздействия, происходит деформация клеевого слоя. Для предотвращения необратимых деформаций

и разрушения, клеевой слой должен обладать повышенными деформационными характеристиками – например, полимерная матрица в условиях эксплуатации должна находиться в вязкоэластичном состоянии [3].

Данные клеи представляют собой высоконаполненные электропроводным наполнителем системы, которые в условиях длительного хранения могут терять свои эксплуатационные характеристики вследствие расслаивания матрицы [4]. Часто расслаивание матрицы происходит в результате отверждения термореактивной составляющей до определенной степени конверсии (отверждения) [5].

Одной из удобных форм представления процессов отверждения термореактивных матриц являются диаграммы «температура–время–превращение» (ТВП-диаграммы) [6].

На ТВП-диаграммах могут указываться показания таких процессов, как гелеобразование, витрификация, полное отверждение, разложение и т. д. Диаграммы «температура–время–превращение» указывают начало определенного события в процессе выдержки при определенной температуре, в качестве которого может быть выбрана степень превращения, при которой происходит расслаивание термореактивной матрицы.

В этой связи построение ТВП-диаграммы с нанесенными на нее изоконверсионными кривыми потенциального расслаивания является важной и актуальной задачей, в частности, для прогнозирования продолжительности хранения высоконаполненных клеев при различных изотермических условиях.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 15.1. «Многофункциональные клеящие системы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2020 года») [7–9].

Материалы и методы

Объектом исследования в данной работе являлась модельная термореактивная клеевая система, состоящая из четырех компонентов:

- диглицидилового эфира бисфенола А (основная эпоксидная смола в клеевой композиции);
- диглицидилового эфира бутандиола (является активным алифатическим эпоксидным олигомером с низкой вязкостью, служит для снижения вязкости системы);
- диаминодифенилсульфона (отвердитель);
- комплекса трехфтористого бора и бензиламина (инициатор катионной полимеризации).

В данной работе для изучения термореактивной составляющей клеевой композиции использовали методы термического анализа – дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термический механический анализ (ТМА) [10–14].

Испытания по определению теплового эффекта проводили на приборе STA 449 F3 Jupiter в соответствии ГОСТ Р 56755–2015.

Исследуемые образцы массой 8 ± 1 мг, завальцованные в алюминиевых тиглях с перфорированной крышкой, помещали в калориметр при комнатной температуре. Затем прибор термостатировали при $40\text{ }^\circ\text{C}$ и производили сканирование в процессе нагревания до температуры $260\text{ }^\circ\text{C}$ с разными скоростями нагрева: 5; 10 и $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Полученные кривые обрабатывали в программе Netzsch Proteus с целью определения теплоты отверждения (доотверждения), в результате чего получали значения степени превращения (отверждения) образцов.

В программе Netzsh Thermokinetics аппроксимировали данные кривые с целью получения кинетической модели процесса отверждения термореактивной матрицы.

Методом ТМА в данной работе измеряли температуру стеклования термореактивной матрицы [15].

Данные измерения проводили на приборе TMA 402 F1 Hyperion в соответствии с ГОСТ Р 56723–2015.

Подготовленные образцы помещали в измерительную камеру прибора, после чего включали подачу продувочного газа азота (70 мл/мин). После продувки газом понижали температуру ячейки до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Измерение проводили до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ при скорости нагревания $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Полученные кривые обрабатывали в программе Netzsch Proteus с целью определения температуры стеклования термореактивной матрицы.

Определение времени гелеобразования проводили на приборе Gel Timer GELNORM при температурах 100 и $110\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Образцы массой 22 мг помещали в стеклянные пробирки, после чего устанавливали их в предварительно нагретую измерительную ячейку и после их установки включали секундомер.

После включения секундомера в пробирку помещали специальный алюминиевый стержень, совершавший движения вверх-вниз. Когда происходило затвердевание образца, пробирку поднимали вверх вместе со стержнем. При этом останавливали таймер, запущенный в начале процесса, и фиксировали время гелеобразования.

Отверждение образцов проводили в термошкафу.

Навески образцов в алюминиевых контейнерах помещали в термошкаф при выбранных температурно-временных режимах. После отверждения образцы быстро охлаждали и измеряли их свойства методами ДСК и ТМА.

Результаты и обсуждение

Для решения поставленной задачи необходимо построить кинетическую модель процесса отверждения термореактивной клеевой композиции, т. е. найти зависимость степени отверждения от температуры и продолжительности ($\alpha=f(T, t)$).

Для построения кинетической модели отверждения термореактивных матриц использовали метод ДСК и приближение пропорциональности скорости изменения степени превращения и тепловыделения.

Для лучшего понимания процесса отверждения исходную клеевую композицию разделили на несколько двухкомпонентных систем и исследовали методом ДСК.

В результате получены кривые ДСК исходной композиции и двух систем:

- диглицидиловый эфир бисфенола А + комплекс трехфтористого бора;
- диглицидиловый эфир бисфенола А + диаминодифенилсульфон (рис. 1).

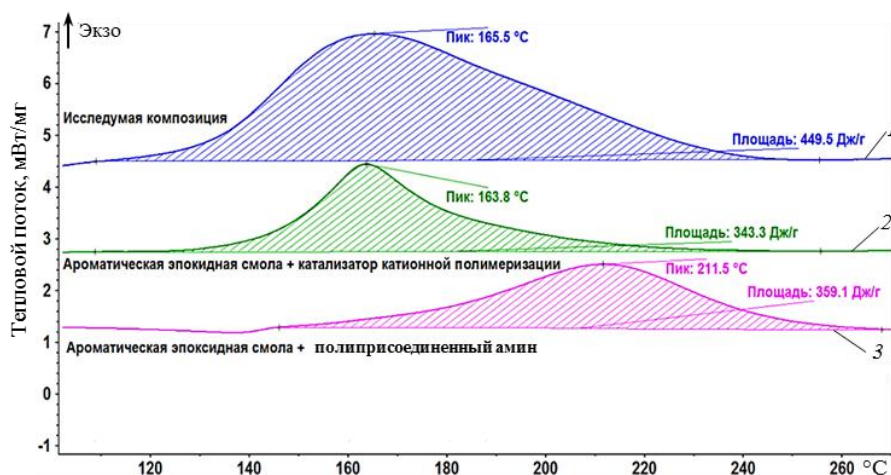


Рис. 1. Кривые ДСК отверждения компонентов термореактивной основы клея:

1 – исходная композиция; 2 – диглицидиловый эфир бисфенола А + комплекс трехфтористого бора; 3 – диглицидиловый эфир бисфенола А + диаминодифенилсульфон

В случае реакции первой системы отверждение проходит по катионному механизму, а при отверждении второй системы наблюдается классический механизм полиприсоединения аминного отвердителя к эпоксидной смоле. Видно, что полученные кривые позволяют сделать обоснованное предположение о том, что кривая отверждения исходной композиции является не чем иным, как суперпозицией кривых отверждения двух простых систем компонентов данной матрицы.

На основании полученных результатов сделан вывод о том, что процесс отверждения исходной композиции можно представить как две последовательные реакции: катионная полимеризация и полиприсоединение амина, а вследствие того, что в системе присутствовало две эпоксидные смолы ([A] и [D]), выбранная модель представляет собой два параллельных процесса (рис. 2).

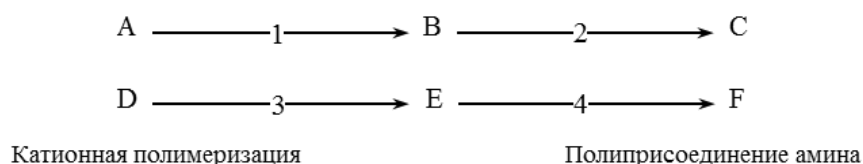


Рис. 2. Модель отверждения

На рис. 2 представлена предложенная модель отверждения. В этой модели [A] и [D] являются двумя эпоксидными смолами данной композиции, [B] и [E] – полупродукты, образовавшиеся в результате катионной полимеризации, [C] и [F] – полностью отвержденный продукт.

Для построения кинетической модели отверждения термореактивной основы клея проведено несколько измерений исходной композиции методом ДСК, отличающихся температурой нагревания.

В результате полученные кривые ДСК отверждения исследуемой композиции аппроксимированы моделью двух параллельных процессов, описываемых двумя последовательными реакциями. Результаты аппроксимации представлены в табл. 1 и на рис. 3.

Таблица 1

Расчетные параметры используемой кинетической модели реакций отверждения и термического разложения

Параметр	Значение параметра
$\log A_1, \text{c}^{-1}$	6,49
$E_1, \text{кДж/моль}$	64,54
n_1	1,27
$\log A_2, \text{c}^{-1}$	10,58
$E_2, \text{кДж/моль}$	101,83
n_2	2,53
$\log A_3, \text{c}^{-1}$	6,38
$E_3, \text{кДж/моль}$	79,48
n_3	0,72
$\log K_{\text{cat}3}$	2,10
$\log A_4, \text{c}^{-1}$	9,06
$E_4, \text{кДж/моль}$	75,53
n_4	1,63
$\log K_{\text{cat}4}$	-4,00
$A_{\text{rea}1}, \text{Дж/Г}$	456,70
$A_{\text{rea}2}, \text{Дж/Г}$	466,57
$A_{\text{rea}3}, \text{Дж/Г}$	482,53

Примечание. A – предэкспонентный множитель; E – энергия активации; n – порядок реакции; $A_{\text{rea} n}$ – теплота отверждения; $K_{\text{cat} n}$ – константа автокаталитической реакции.

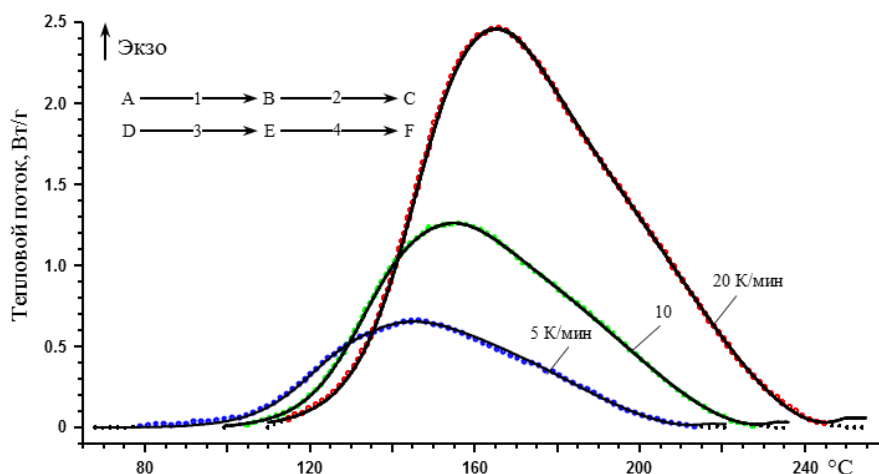


Рис. 3. Кривые ДСК отверждения, снятые при различных скоростях нагревания и аппроксимированные кинетической моделью (..... экспериментальные значения; — кинетическая модель)

Как видно из данных на рис. 3, экспериментальные значения ДСК хорошо совпадают с кинетической моделью.

Изменение концентраций полупродуктов ([B] и [E]) и продуктов ([C] и [F]) описывали следующими уравнениями:

$$\frac{d[B]}{dt} = -A_1 \cdot e^{\frac{-E_1}{RT}} \cdot [A]^{n_1}, \quad (1)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = -A_3 \cdot e^{\frac{-E_3}{RT}} \cdot ((1 + K_{cat3}) \cdot [C]) \cdot B^{n_3}, \quad (2)$$

$$\frac{d[E]}{dt} = A_2 \cdot e^{\frac{-E_2}{RT}} \cdot [D]^{n_2}, \quad (3)$$

$$\frac{d[F]}{dt} = -A_4 \cdot e^{\frac{-E_4}{RT}} \cdot ((1 + K_{cat4}) \cdot [F]) \cdot B^{n_4}. \quad (4)$$

Данные расчетные параметры использовали для определения температурно-временных режимов с целью получения определенных значений степени превращения исследуемой композиции.

Для первоначального подтверждения кинетической модели проведено два измерения в гель-таймере на определение гелеобразования термореактивной основы клея при температурах 100 и 110 °C. Экспериментальные результаты измерения температуры внутри тестовой пробирки при определении времени гелеобразования представлены на рис. 4.

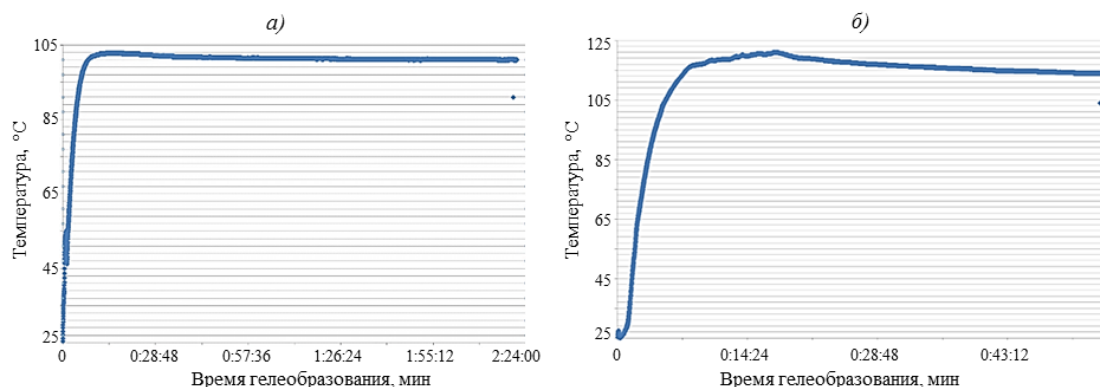


Рис. 4. Изменение температуры при определении времени гелеобразования при 100 (а) и 110 °C (б)

Как видно на рис. 4, б, в интервале времени от 14 до 21 мин происходит скачок температуры до 120 °С. Данный эффект может быть связан с пониженными характеристиками теплопереноса в системе и относительно высоким тепловыделением при отверждении.

После достижения гелеобразования образцы быстро охлаждали и измеряли степень отверждения методом ДСК (рис. 5 и табл. 2).

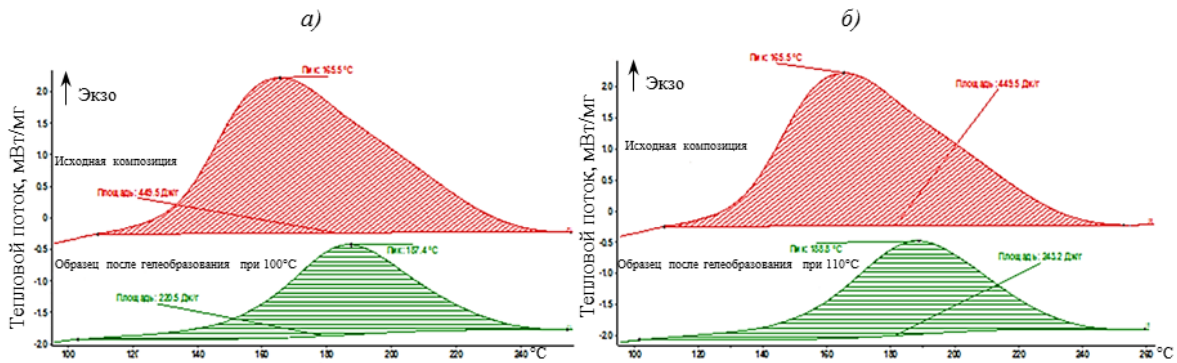


Рис. 5. Кривые ДСК после гелеобразования при температурах 100 (а) и 110 °С (б)

На рис. 5 представлены кривые ДСК исходной композиции и образцов после гелеобразования. Как видно из данных табл. 2, степень превращения после гелеобразования при 100 °С составила 51%, а при температуре 110 °С: 56%.

Таблица 2

Результаты исследования образцов после определения времени гелеобразования

Температура гелеобразования, °С	Время гелеобразования, мин	$\Delta H_{\text{доотв}}$, Дж/г	$\alpha_{\text{экс}}$, %	$\alpha_{\text{теор}}$, %
100	130	221	51	51
110	54	243	56	56

Степень отверждения образцов определяли согласно ГОСТ Р 56755–2015 по формуле

$$\alpha = \left(1 - \frac{\Delta H_{\text{доотв}}}{\Delta H_{\text{исх}}} \right) \cdot 100\%, \quad (5)$$

где α – степень отверждения; $\Delta H_{\text{доотв}}$ – изменение теплоты доотверждения; $\Delta H_{\text{исх}}$ – теплота отверждения исходной композиции.

Профиль изменения температуры внутри пробирки гель-таймера (рис. 4) использовали для постановки в кинетическую модель (рис. 6). Результаты расчета степени отверждения при гелеобразовании представлены в табл. 2.

На рис. 6 кривые 1 и 3 соответствуют изменению температуры внутри пробирки, а кривые 2 и 4 – изменению степени превращения. Как следует из данных рис. 6 и табл. 2, при отверждении исследуемой композиции в гель-таймере расчетные значения степени превращения достаточно хорошо совпадают с экспериментальными (51 и 56%), что доказывает правильность выбранной модели отверждения.

На основании того, что гелеобразование наблюдается при степени отверждения от 51–56%, для построения кривой гелеобразования использовано значение, равное 55%.

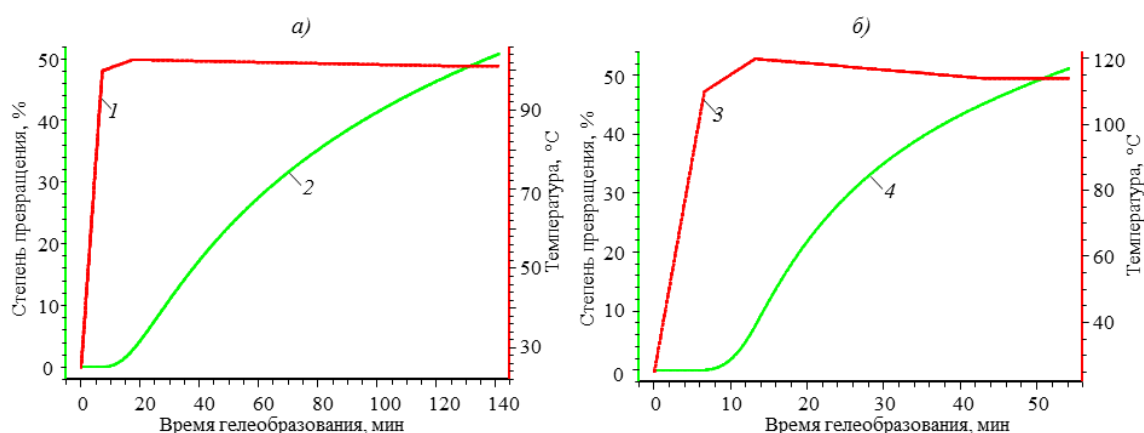


Рис. 6. Результаты математического моделирования при степени отверждения 51 (а) и 56% (б): 1, 3 – изменение температуры внутри пробирки; 2, 4 – изменение степени превращения

На рис. 7 представлена кривая зависимости гелеобразования от температуры отверждения, с ее помощью можно определить время гелеобразования термореактивной матрицы при заданной температуре в диапазоне от 30 до 200 °С.

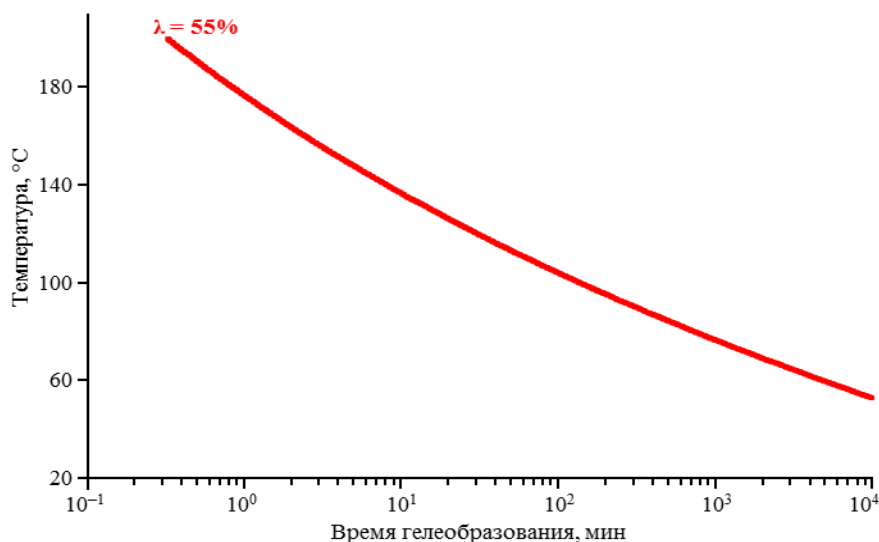


Рис. 7. Кривая зависимости времени гелеобразования от температуры отверждения

На основании кинетической модели рассчитаны температурно-временные режимы для получения образцов частично отвержденного связующего со степенью отверждения 30/70/100%, которые представлены в табл. 3. Рассчитанные температурно-временные режимы использовали для получения в сушильном шкафу образцов. Результаты определения температуры стеклования и степени отверждения образцов, отвержденных по различным режимам, представлены на рис. 8 и 9.

Таблица 3

Температурно-временные режимы, рассчитанные из кинетической модели			
Условный номер режима	Температура выдержки, °С	Продолжительность выдержки, мин	Расчетная степень отверждения, %
1	100	65	30
2	130	45	70
3	170	46	100

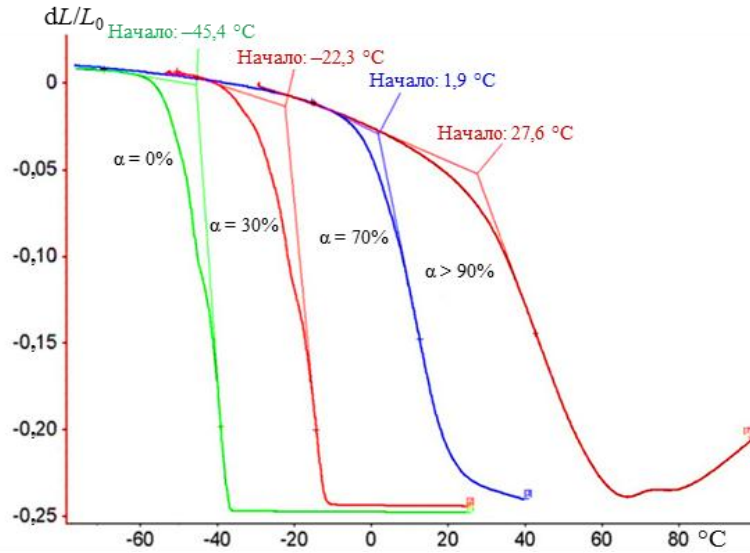


Рис. 8. Кривые ТМА отвержденной клеевой матрицы

На рис. 8 представлены кривые ТМА клеевой матрицы отвержденной по различным режимам (табл. 3).

На рис. 9 показаны кривые ДСК клеевой матрицы с указанием степени превращения образцов, отвержденных по разным температурно-временным режимам (табл. 3). Степень отверждения для выбранных температурно-временных режимов составила 33; 74 и 99% соответственно.

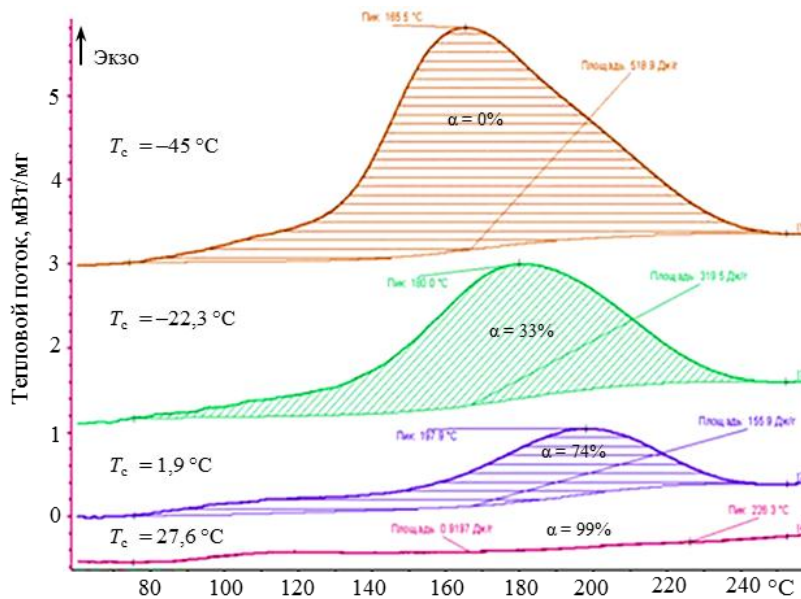


Рис. 9. Кривые ДСК клеевой матрицы с разной степенью отверждения (T_c – температура стеклования)

Как видно из данных табл. 4, полученные экспериментальные значения степени отверждения приближенно равны расчетам кинетической модели, что еще раз подтверждает правильность кинетической модели.

На основании полученных экспериментальных данных и результатов кинетической модели построена кривая зависимости температуры стеклования от степени

отверждения, которая представлена на рис. 10. Видно, что с повышением степени превращения происходит увеличение температуры стеклования [16]. Данная кривая имеет характерный вид для типичных термореактивных полимерных матриц.

Таблица 4

Данные ДСК гелеобразования и степени отверждения при различных режимах

Условный номер режима	$\Delta H_{\text{доотв}}$, Дж/г	Температура стеклования, °С	Степень отверждения, %	
			в эксперименте	по кинетической модели
Исходное состояние	519	-45,5	0	0
1	320	22,3	33	30
2	159	1,9	74	75
3	1	27,6	99	100

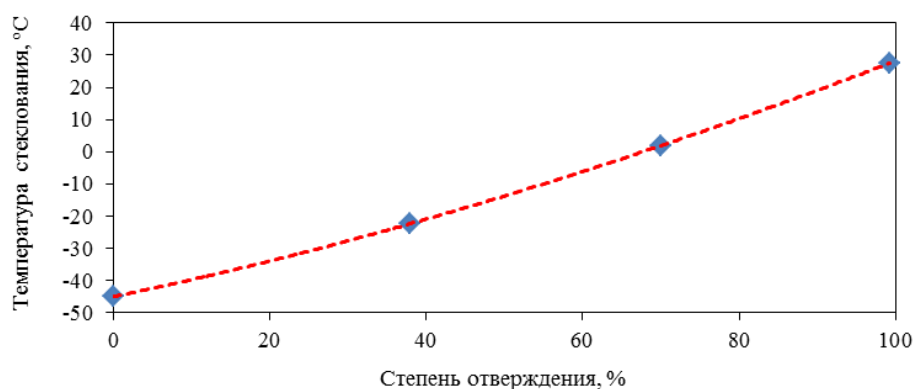


Рис. 10. Кривая зависимости температуры стеклования от степени отверждения

На основании экспериментальных данных и кинетической модели построена диаграмма «температура–время–превращение» изотермических превращений клеевой композиции с нанесенными на нее изоконверсионными кривыми со степенями конверсии 5 и 30% (рис. 11).

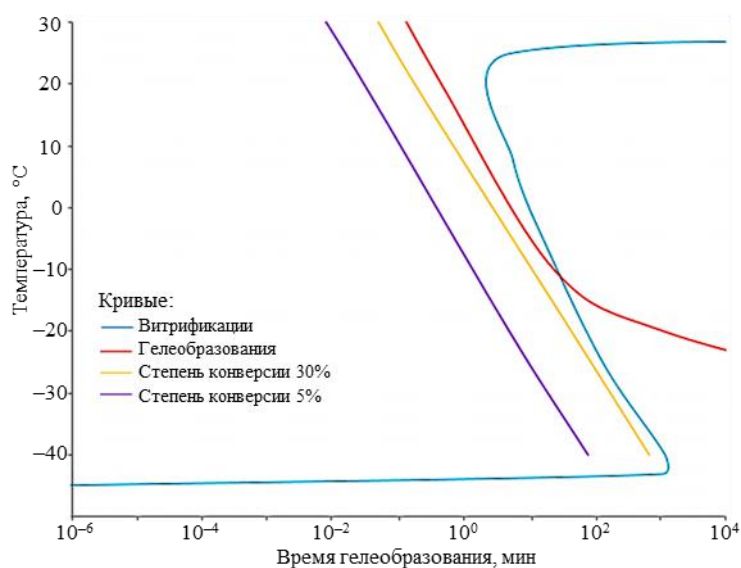


Рис. 11. ТВП-диаграмма термореактивной композиции

На рис. 11 показаны кривые гелеобразования и витрификации, указывающие на важнейшие структурные преобразования в процессе отверждения исследуемой композиции.

Для построения кривой гелеобразования использовали значения времени достижения степени превращения 55%, рассчитанные по кинетической модели.

Для построения кривой витрификации использовали расчетное значение времени при изотермической выдержке, необходимое для достижения полимерной матрицей температуры стеклования, равной температуре изотермической выдержки.

На рис. 11 нанесены также изоконверсионные кривые значений степени превращения 5 и 30%, при которых возможно расслаивание терморезактивной композиции и которые могут быть использованы для прогнозирования продолжительности хранения.

Например, при температуре 20 °С клей, расслаивание матрицы которого происходит при 5% конверсии, можно хранить 1 мес. В случае хранения при 0 °С и расслаивании при степени превращения, равной 5%, клеевую композицию можно хранить в течение 1 года.

Заключения

1. Исследована кинетика отверждения эпоксидной клеевой системы, состоящей из двух эпоксидных смол, отвердителя и ускорителя, методом ДСК в квазиравновесном динамическом режиме. Предложена и верифицирована кинетическая модель отверждения.

2. Построена зависимость времени гелеобразования клеевой композиции от температуры отверждения терморезактивной составляющей клея.

3. Экспериментальным путем определена зависимость температуры стеклования от степени отверждения клеевой композиции.

4. Проведен анализ полученных экспериментальных данных и построена диаграмма изотермических превращений (ТВП-диаграмма) исследуемой композиции.

5. На полученную кривую нанесены изоконверсионные кривые, которые могут быть использованы для прогнозирования времени хранения клеевой композиции.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. №2. С. 37–42.
2. Мухаметов Р.Р., Долгова Е.В., Меркулова Ю.И., Душин М.И. Разработка бисмалеимидного термостойкого связующего для композиционных материалов авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. 2014. №4. С. 53–57. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-4-53-57.
3. Старостина И.В., Петрова А.П., Шевченко Ю.Н., Шишимиров М.В. Контроль термопластичных связующих для композиционных термопластичных материалов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №4 (76). Ст. 11. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 10.11.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-99-107.
4. Хасков М.А. Использование методов термического анализа для построения диаграмм «Температура–Время–Превращение» терморезактивных полимеров // Высокомолекулярные соединения. Сер.: Б. 2017. Т. 59. №1. С. 37–48.
5. Алексашин В.М., Антюфеева Н.В., Большаков В.А. Экспериментальное исследование взаимосвязи калориметрической и реологической конверсии при отверждении эпоксидного связующего в клеевой реологии // Пластические массы. 2018. №9–10. С. 29–32.

6. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 527 с.
7. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2017-9140-2015-0-1-3-33.
8. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // Защита и безопасность. 2014. №4. С. 28–29.
9. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 231–242.
10. Enns J.B., Gillham J.K. Time-temperature-transformation (TTT) cure diagram: Modeling the cure behavior of thermosets // Journal of Applied Polymer Science. 1983. Vol. 28. No. 8. P. 2567–2591.
11. Flammersheim H.-J., Opfermann J.R. Investigation of Epoxide Curing Reactions by Differential Scanning Calorimetry – Formal Kinetic Evaluation // Macromolecular Materials and Engineering. 2001. Vol. 286. No. 3. P. 143–150.
12. Williams M., Landel R.F., Ferry J.D. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids // Journal of American Chemical Society. 1955. Vol. 77. No. 14. P. 3701–3707.
13. Menczel J.D., Prime R.B. Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009. 688 p.
14. Pascault J.P., Sautereau H., Verdu J. et al. Thermosetting polymers. N.-Y.: Marcel Dekker AG, 2002. 477 p.
15. Шаталова Т.Б., Шляхин О.А., Веряева Е.В. Методы термического анализа: учеб.-метод. пособие. М.: МГУ, 2011. 72 с.
16. Железняк В.Г., Чурсова Л.В. Модификация связующих и матриц на их основе с целью повышения вязкости разрушения // Авиационные материалы и технологии. 2014. №1. С. 47–50. DOI: 10.18577/2017-9140-2014-0-1-47-50.