

УДК 66.095.26

МЕХАНИЗМ ХОЛОДНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ ВИНИЛЭФИРНЫХ СМОЛ И ЗНАЧИМОСТЬ ПРОЦЕССА ПОСТОТВЕРЖДЕНИЯ

И.И. Спиридонов^{1,2}, Е.И. Лагусева¹

¹Тверской государственной технической университет

Кафедра технологии полимерных материалов

²ОАО «Тверьстеклопластик», г. Тверь

Рассмотрен механизм отверждения винилэфирных смол как необратимый процесс. Изучено изменение поверхностной твердости образцов в зависимости от времени и температуры постотверждения. Исследования представляют интерес при изготовлении крупногабаритных толстостенных композитных изделий.

Ключевые слова: *винилэфирные смолы, постотверждение, поверхностная твердость.*

Эпоксидные смолы имеют лучшие эксплуатационные и физико-механические характеристики, чем ненасыщенные полиэфирные смолы, в то время как ненасыщенные полиэфирные смолы дешевле и удобнее, чем эпоксидные. Они менее вязки, легко наносятся и быстро отверждаются при обычных условиях. Ненасыщенные полиэфирные смолы хорошо совмещаются с различными пигментами, красителями, пластификаторами и сухими сыпучими наполнителями (мел, тальк, песок, каолин и т. д.) [1].

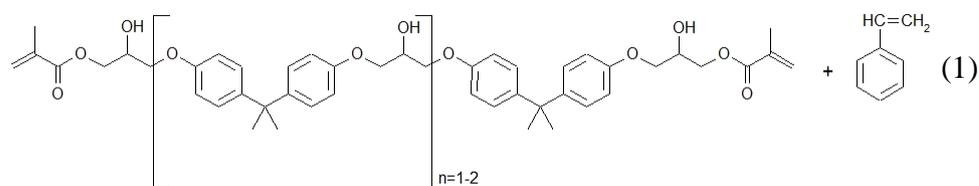
Для производства изделий с высокими физико-механическими характеристиками, а также хим- и атмосферостойкостью, способами, при которых применение эпоксидных смол технологически невозможно или затруднено, применяются эпоксиакрилатные смолы.

Эпоксиакрилатные олигомеры можно рассматривать как разновидность олигоэфиракрилатов. В промышленности и технике эпоксиакрилатные смолы часто называют эпоксивинилэфирными [2].

Для синтеза эпоксиакрилатных олигомеров используют различные классы соединений, их можно получить например, реакцией олигомеров, содержащих концевые эпоксидные группы с непредельными кислотами (метакриловой или акриловой).

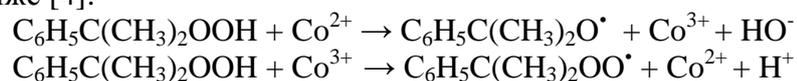
Отверждение эпоксивинилэфирной смолы (1) представляет собой процесс необратимого превращения реакционноспособных олигомеров в нерастворимые и неплавкие полимеры трехмерного строения. Этот процесс связан преимущественно с активированием и раскрытием двойных связей, приводящим к полимеризации, причем олигомеры, содержащие в среднем не менее двух двойных связей на молекулу,

образуют трехмерные полимеры за счет возникновения поперечных связей [3].



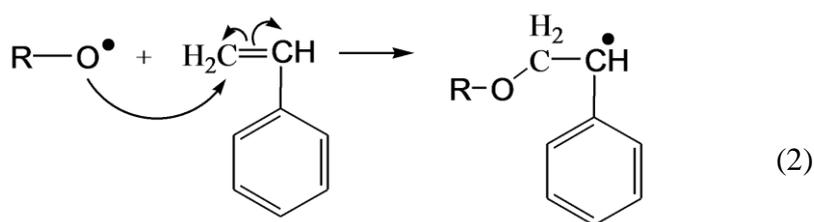
Винилэфирная смола (раствор в стироле олиговинилэфира)

В технике олигоэфиракрилаты отверждают путем радикальной полимеризации или сополимеризации. Для холодного отверждения (20 ± 3 °С) применяют бинарные системы, где в качестве инициатора полимеризации выступает гидропероксид изопропилбензола, а в роли ускорителя разложения гидропероксида изопропилбензола выступает Со(II)-2-этилгексаноат. Механизм взаимодействия гидроперекиси с Co^{2+} показан ниже [4]:

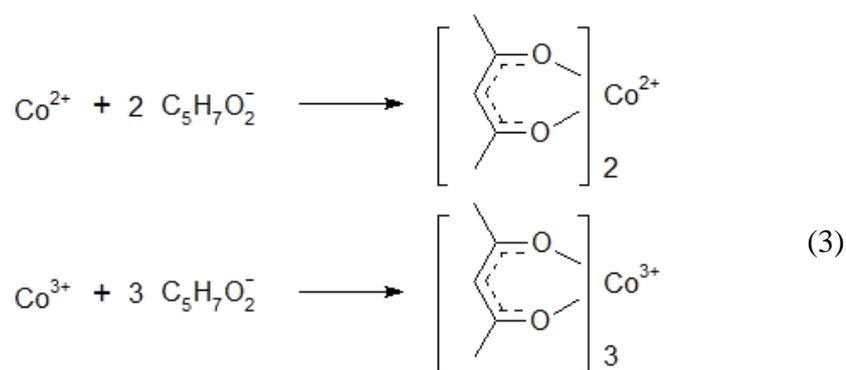


Элементарный акт иницирования в системе олиговинилэфир — стирол состоит в присоединении свободных радикалов R^\bullet (образовавшихся при распаде перекисных инициаторов) по двойным связям мономера и олигомера, приводящем к возникновению активных центров.

Активные центры, будучи по своей природе свободными радикалами, присоединяют молекулы исходных веществ, что приводит к росту молекулярной цепи [5]. Механизм иницирования стирола радикалом, полученным в результате взаимодействия гидропероксида изопропилбензола и Co^{2+} может быть представлен следующим образом (2):

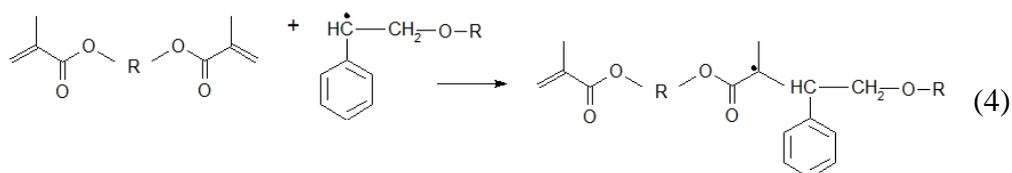


Процесс образования радикалов возможно контролировать введением в систему ингибитора ацетилацетона. Ацетилацетонат анион образует комплексы с кобальтом, где оба атома кислорода связаны с металлом, образуя шестичленные хелатные комплексы (3):

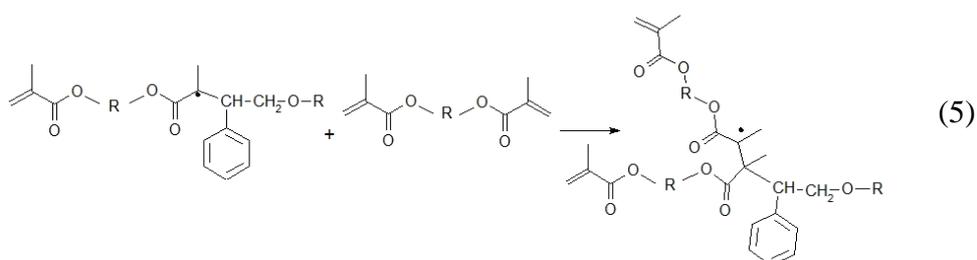


Взаимодействие Co (II) и (III) с ацетилацетонат анионом

При сополимеризации олиговинилэфира со стиролом могут одновременно протекать четыре элементарные реакции: полимеризация стирола, присоединение молекул стирола к активным центрам олиговинилэфира (4), соединение двух молекул олиговинилэфира по их активным центрам (5) и сшивание двух полиэфирных цепей стирольной цепочкой. В результате всех этих реакций образуется трехмерная молекулярная сетка, частота которой зависит от количества ненасыщенных звеньев в цепи олиговинилэфира [3].



Присоединение молекул стирола к активным центрам олиговинилэфира



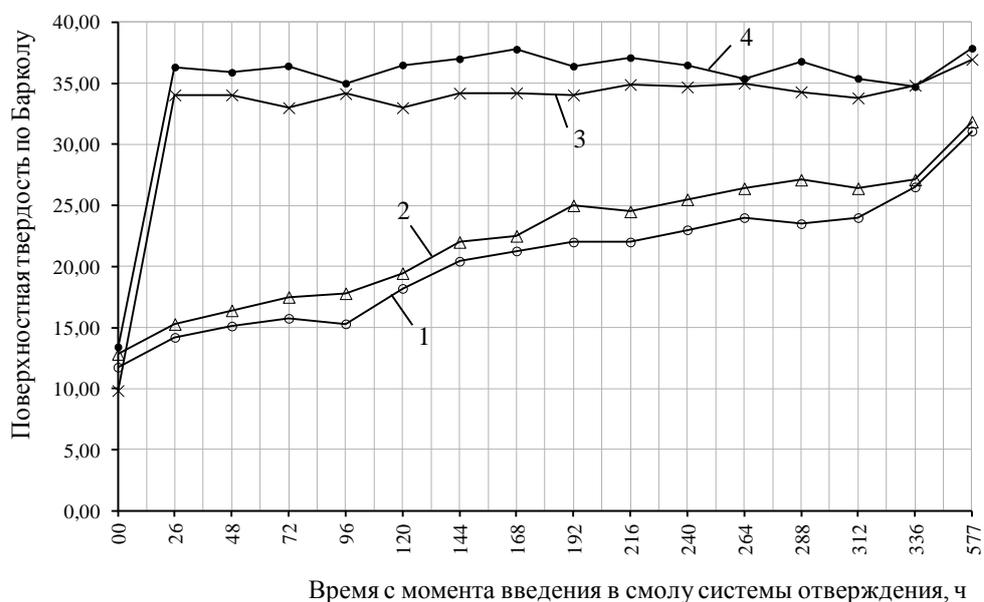
Соединение двух молекул олиговинилэфира по их активным центрам

Для сравнения процесса отверждения с применением постполимеризации и без нее были приготовлены образцы эпоксивинилэфирной смолы марки Derakane 510A-40. Образцы 1 и 2 не

подвергались нагреву, в то время как образцы 3 и 4 через 12 часов после отверждения дополнительно подвергались нагреву в термокамере при температуре 60 °С в течение 6 часов.

Температурный режим постотверждения был выбран с учетом протекающих в отвержденных полиэфирных смолах при нагреве процессов эмиссии стирольного мономера и его участия в процессе полимеризации. При интенсивном прогреве до 100–120 °С после отверждения доля эмиссии стирола с поверхности образца превышает долю стирола, участвующего в полимеризации [2]. Вторым фактором при выборе температуры постполимеризации были технологические и технические ограничения по нагреву крупногабаритных толстостенных композитных изделий до температур более 60 °С.

В ходе эксперимента для косвенной оценки степени отверждения измерялась поверхностная твердость образцов с помощью твердомера по Барколу Elcometer 3101. Средние значения измерений приведены на рисунке.



Сравнительное изменение поверхностной твердости образцов в зависимости от времени и температуры постотверждения: 1,2 – отверждение при комнатной температуре; 3, 4 – через 12 часов после отверждения дополнительно подвергались нагреву в термокамере при температуре 60 °С в течение 6 часов

В результате образцы, которые подвергались прогреву в термокамере, приблизились к значениям поверхностной твердости, соответствующей заявленной производителем для полностью отвержденного продукта через 24 часа после отверждения (40 единиц по

Барколу при режиме 24 часа при 20 °С и дополнительно 2 часа при 120 °С [6]), в то время как образцы без прогрева набрали твердость, близкую к конечной только через 30 суток.

Таким образом, очевидно, что для получения композитных материалов на основе эпоксивинилэфирных смол с максимально возможными характеристиками и для увеличения производительности процесса, даже при холодном отверждении, необходимо использовать постполимеризационный процесс.

Список литературы

1. Алентьев А.Ю., Яблокова М.Ю. Связующе для полимерных композиционных материалов М.: МГУ. 2010. 69 с.
2. Ворт О. Введение в проблему антикоррозийных смол Ashland [Электронный ресурс]: материалы семинара «Рынок композитных материалов», 27 ноября 2013 г. М.: диск CD ROM.
3. Седов Л.Н. Ненасыщенные полиэфирсы. М.: Химия. 1977. 232 с.
4. Полимерные композиционные материалы. Свойства, структура, технологии: учеб. пособие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др.; под ред А.А. Берлина. СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
5. Панкратов Е.А., Старовойтова Н.Ю. Химия и физика полимеров: учеб. пособие. Ч. 1: Химия полимеров. Тверь: ТГТУ, 2008. 120 с.
6. Derakane 510A-40 Epoxy Vinyl Ester Resin / Ashland Performance Materials. Technical Datasheet, 2011.
7. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. 232 с.
8. Элементоорганические соединения / М.А. Булатов, С.С. Спасский, Т.В. Алексеева, Т.В. Молчанова. – Свердловск, 1966. Вып. 13. С. 3–11.
9. Полиэфиракрилаты / А.А. Берлин, Т.Я. Кефели, Г.В. Королев – М.: Наука, 1967. – 372 с.
10. Сивергин Ю.М., Усманов С.М. Синтез и свойства олигоэфир(мет)акрилатов: монография. М. : Химия, 2000. 419 с.

COLD CURING OF VINYL ESTER RESINS AND MEANING OF POSTCURE PROCESS

I.I. Spiridonov^{1,2}, E.I. Laguseva¹

¹ TSTU, Tver

² JSC "Tverstekloplastik", Tver

The mechanism of curing vinyl ester resins has been reviewed as an irreversible process. The change of the surface hardness of the samples as a function of time and temperature of postcure has been studied. The study is

important in the manufacture of large and thick-walled composite products and constructions.

Keywords: *vinyl ester resin, surface hardness, postcure.*

Об авторах:

СПИРИДОНОВ Илья Игоревич – ведущий инженер-технолог, ОАО "Тверьстеклопластик", аспирант кафедры технологии полимерных материалов Тверского государственного технического университета, e-mail:ilya_spiridonov@inbox.ru

ЛАГУСЕВА Елена Ивановна – доцент, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии полимерных материалов Тверского государственного технического университета, e-mail:lagusseva@yandex.ru