

Структура и свойства эпоксидных термореактопластов

Е. В. Плакунова, Е. А. Татаринцева, А. С. Мостовой, Л. Г. Панова

Изучена возможность получения термореактопластов на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с низкой вязкостью и регулируемой скоростью отверждения, высоким комплексом физико-механических свойств, повышенной способностью к деформациям, относящихся к классу трудногораемых.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, термореактопласт, модификация, реологические свойства, физико-механические свойства, горючесть.

In this paper we studied the possibility of obtaining thermosets compounds on a basis of epoxy resin ED-20 with a low viscosity, variable-speed curing, high-set of physical-mechanical properties, enhanced ability to deform, and they are nonflammable materials.

Keywords: epoxy oligomer, thermosets, modification rheological properties, physical-mechanical properties, flammability.

Введение

Один из широко применяемых термореактивных полимеров — эпоксидный. Это сшитый полимер с трехмерной молекулярной структурой, которая обеспечивает полимеру высокую жесткость, хорошую теплостойкость и стойкость к действию растворителей, в тоже время, полимеры сетчатой структуры характеризуются невысокой устойчивостью к удару и низким сопротивлением к зарождению трещин [1, 2]. Кроме того, эпоксидные смолы относятся к полимерам с высокой пожарной опасностью [3].

Поэтому предпринимаются значительные усилия для улучшения свойств реактопластов с сохранением их привлекательных свойств [4 – 10]. Для комплексного решения одновременного упрочнения реактопластов и снижения их горючести предлагается ввести в структуру сетчатого полимера реакционно-способные соединения, содержащие в составе ингибиторы горения (фосфор и хлор). Эти соединения вступают в химические реакции с олигомером в процессе отверждения с образованием сополимеров — термореактопластов.

С этой целью для модификации эпоксидной смолы марки ЭД-20 применяли фосфорсодержащие реакционноспособные соединения: фосфорсодержащий мономер — ФОМ-П и сложный гидроксисо-

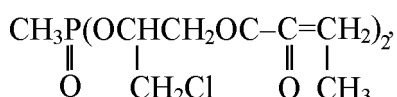
державший олигомер — фосдиол А (ФД-А), одновременно пластифицирующими эпоксидную матрицу и снижающими ее горючесть.

Цель работы — получение термореактопластов на основе эпоксидной смолы ЭД-20 низкой вязкости, с регулируемой скоростью отверждения, способных при сополимеризации формировать структуру, обеспечивающую высокий комплекс физико-механических свойств и переход материалов в класс трудногораемых.

Материалы и методы исследования

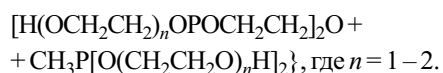
Исследованы составы на основе эпоксидной диановой смолы марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-93), с молекулярной массой 360 – 470, содержащей 21,5% эпоксидных групп. В качестве отвердителя эпоксидного олигомера применяли отвердитель аминного типа — полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ 6-02-594-85), способный формировать трехмерную сетчатую структуру в отсутствие нагрева. Химическая формула ПЭПА — $H_2N(CH_2CH_2NH)_nH$, где $n = 1 - 4$, динамическая вязкость — 0,9 Па·с. В качестве модификаторов применяли:

— фосфорсодержащий диметилакрилат (ФОМ-П) (ТУ 6-02-3-388-88) с двумя полимеризационноактивными группами, с химической формулой



представляющий собой прозрачную жидкость темно-коричневого цвета с массовой долей фосфора 6,5–7,5%;

— сложный гидроксидсодержащий эфир олигомерной формы — фосфодиол-А — трудно воспламеняемая умеренно вязкая жидкость, растворимая в воде и спирте, нелетучая, с химической формулой



Исследования выполнены с применением следующих методов:

Тепловой эффект процесса отверждения определяли методом дифференциально-интегральной сканирующей калориметрии (ДИСК). Образец массой 200 мг помещали в алюминиевый тигель прибора. Регистрировались кривые изменения температуры образца и воздуха, разности между температурой образца и воздуха, дифференциальная кривая dT и интегральная кривая теплоты структурообразования ΔH , и рассчитывали удельный экзотермический эффект [11].

Предельное напряжение сдвига исследовали на приборе “Reotest-2”. Метод основан на внедрении индентора в пластично-вязкую среду и состоит в измерении кинетики вытягивания его под действием постоянной нагрузки.

Степень отверждения определяли методом экстракции золь-фракций ацетоном из навески в 1 г в течение 24 ч.

Время гелеобразования и время отверждения определяли электрофизическим методом из кинетических кривых электропроводности (G) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$), снятых в процессе отверждения. По полученным данным строили кинетические кривые зависимости G и $\text{tg}\delta$ от времени, по которым определяли кинетические параметры процесса отверждения — время гелеобразования и время отверждения.

Вязкость определяли вискозиметрически на вискозиметре ВПЖ-4 с диаметром капилляра 3,35 мм по ГОСТ 2853-96, или рассчитывали по формуле, описывающей реологическое поведение олигомеров, в зависимости от содержания пластификатора, $\lg\eta = \lg\eta_{\text{см}} + \lg\eta_{\text{пл}} \cdot (1 - \varphi_{\text{см}}) - 0,6 \cdot \varphi_{\text{см}} \cdot (1 - \varphi_{\text{см}})$, где $\eta_{\text{см}}$, $\eta_{\text{пл}}$ — вязкость смолы и пластификатора, Па·с; η — вязкость смеси, Па·с; $\varphi_{\text{см}}$ — массовая доля смолы.

Химическое взаимодействие компонентов оценивали методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) на приборе “Nicolet 380” с приставкой “НПВО” и

призмой ZnSe. Образцы готовили в виде таблеток толщиной 1 мм, полученных прессованием при давлении 2 МПа из смеси, содержащей 4 мг образца и 200 мг бромистого калия. Исследования проводили в области длин волн 800–4000 см⁻¹.

Линейную усадку оценивали с помощью оптического компаратора ИЗА по методике [12].

Физико-механические и физико-химические свойства оценивали по стандартным методикам: испытания на статический изгиб (ГОСТ 4648-71); определение ударной вязкости (ГОСТ 4647-80); исследование потерь массы образца при поджигании на воздухе (метод “Огневой трубы”) (ГОСТ 21793-76); теплостойкость по Вика (ГОСТ 15088-83); показатели горючести — методом “керамическая труба” (ГОСТ 12.1.044-89); показатели электрических свойств: удельного объемного (ГОСТ 6433.1-71) и поверхностного (ГОСТ 6433-71) электрических сопротивлений, электрической прочности (ГОСТ 6433.3-71), тангенса угла диэлектрических потерь (ГОСТ 22372-77).

Результаты исследований и их обсуждение

Значительное влияние на структуру и свойства эпоксидных композиций оказывают: вязкость полимерного связующего, условия совмещения компонентов, природа модификатора, характер физико-химического взаимодействия между компонентами, температура процесса отверждения композиции.

Экспериментально (вискозиметрически) и расчетами доказано, что при введении модификаторов в эпоксидный олигомер вязкость снижается от 28 до 6–12 Па·с (табл. 1). Низковязкие смолы часто обеспечивают более высокие физико-механические свойства, чем подобные смолы более высокой вязкости. Это связано с большей молекулярной подвижностью и, следовательно, формированием матрицы с оптимальным уровнем поперечных сшивок.

Время гелеобразования и отверждения зависят от типа смолы и отвердителя, природы модифицирующих добавок. Изучение кинетики отверждения эпоксидного олигомера ПЭПА электрофизическим методом показало, что жизнеспособность составов, содержащих ФОМ-II, ФД-А и совместно ФОМ-II и ФД-А, характеризуемая временем гелеобразования, уменьшается. Формирование сетчатой структуры происходит в составах с ФОМ-II за большее время чем в составах с ФД-А (табл. 1).

Введение в эпоксидный олигомер ФД-А снижает также максимальную температуру отверждения до 64°C, что свидетельствует о влиянии гидроксильных

Таблица 1

Вязкость и кинетика отверждения эпоксидных композиций

Состав, масс.ч., на 100 масс.ч. ЭД-20, отвержденных 15 масс.ч. ПЭПА	Вязкость, η , Па·с	Время гелеобразования, $\tau_{гел}$, мин	Время отверждения, $\tau_{отв}$, мин	Степень отверждения, %
ЭД-20	28*	60	75	98
ЭД-20 + 10 ФОМ-II	15**	20	80	98
ЭД-20 + 20 ФОМ-II	19*/12**	20	80	99
ЭД-20 + 30 ФОМ-II	10**	25	85	99
ЭД-20 + 40 ФОМ-II	6**	30	100	99
ЭД-20 + 40 ФД-А	6*/3**	30	50	85
ЭД-20 + 20 ФОМ-II + 20 ФД-А	10**	20	30	87

* — определены вискозиметрически; ** — расчетные значения.

групп, находящихся в составе ФД, на отверждение олигомера, видимо, вследствие активации углеродного атома эпоксидного цикла к нуклеофильной атаке амина.

При определении степени отверждения ЭД-20, содержащей ФОМ-II (табл. 1), установлено, что максимально возможные значения достигаются даже при “холодном” отверждении. Для композиций, содержащих ФД-А, а также ФОМ-II и ФД-А одновременно, только при дополнительной термообработке образцов (90°C, 60 мин) повышается степень отверждения до 97,5 и 98%. Такие высокие степени отверждения могут достигаться лишь при наличии химического взаимодействия между компонентами. Для выявления природы взаимодействия ФОМ-II и ФД-А с эпоксидным олигомером применяли метод ИКС.

В спектре ФОМ-II обнаружено наличие полос поглощения: карбоксильной C=O (1720 см⁻¹) и двойной C=C (1636 см⁻¹) связей, а также групп других атомов, соответствующих химическому составу ФОМ-II (рис. 1, кривая 2).

В эпоксидной композиции, содержащей ФОМ-II, почти полностью отсутствует пик валентных коле-

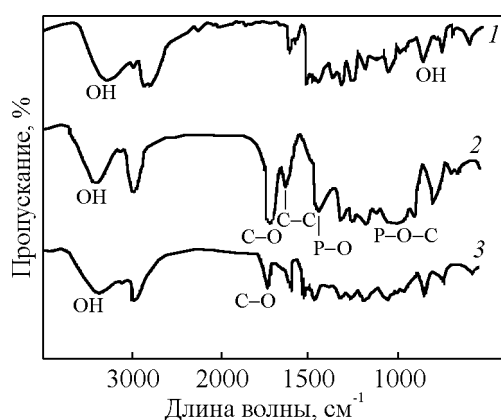
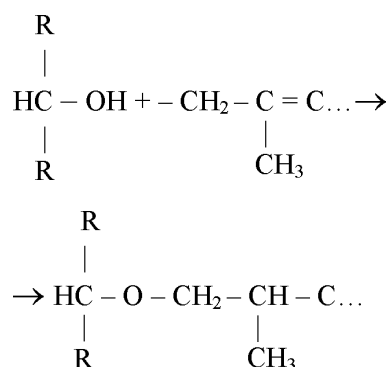


Рис. 1. ИК-спектры: 1 — ЭД-20 + 15 ПЭПА; 2 — ФОМ-II; 3 — ЭД-20 + 20 ФОМ-II + 15 ПЭПА.

баний связи -C=C- (1636 см⁻¹), принадлежащий ФОМ-II (рис. 1, кривая 2). Отмечено также уменьшение интенсивности пика деформационных колебаний OH-групп олигомера и появление новых пиков (1150 – 1070 см⁻¹) группы C-O-C алифатического эфира.

Это позволяет предположить, что ФОМ-II взаимодействует с эпоксидным олигомером по гидроксильным группам с раскрытием двойной связи с образованием термореактопласта:



В эпоксидных композициях, содержащих ФД-А, обнаружено образование полосы поглощения при 1183 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям группы -CO- простой эфирной связи -CH₂-O-CH₂-, отсутствующей и у ФД-А и ЭД-20 (рис. 2, кривая 3). Видимо взаимодействие этих компонентов протекает по схеме:

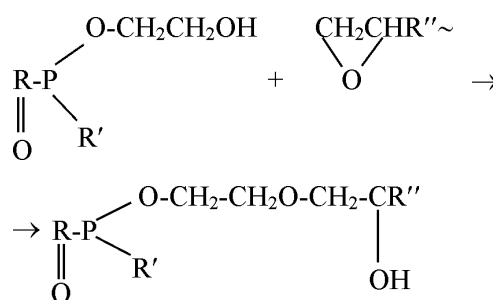


Таблица 2

Электрические свойства оксидных композиций				
Состав, масс.ч., на 100 масс.ч. ЭД-20, отвержденных 15 масс.ч. ПЭПА	Объемное электрическое сопротивление, ρ_v , Ом·м	Поверхностное электрическое сопротивление, ρ_s , Ом	Тангенс угла диэлектрических потерь, $\text{tg}\delta$	Электрическая прочность, кВ/мм
ЭД-20	$1,28 \cdot 10^9$	$1,6 \cdot 10^{12}$	0,036	20,0
ЭД-20 + 20 ФОМ-II	$1,49 \cdot 10^9$	$1,5 \cdot 10^{12}$	0,037	45,0
ЭД-20 + 30 ФОМ-II	$3,6 \cdot 10^9$	$3,0 \cdot 10^{12}$	0,038	30,0
ЭД-20 + 40 ФОМ-II	$4,4 \cdot 10^9$	$3,3 \cdot 10^{12}$	0,051	22,0
ЭД-20 + 40 ФД-А	$1,57 \cdot 10^{11}$	$1,48 \cdot 10^{11}$	—	—
ЭД-20 + 40 ФОМ-II + 20 ФД-А	$1,2 \cdot 10^{12}$	$9,6 \cdot 10^{13}$	—	—

Таблица 3

Удельный тепловой эффект образования оксидных композиций		
Состав, масс.ч., на 100 масс.ч. ЭД-20, отвержденных 15 масс.ч. ПЭПА	Площадь теплового эффекта, S , (град·с)/г	Удельный тепловой эффект, Q_p , Дж/г
ЭД-20	33456,0	906,7
ФД-А	23609,0	639,8
ФОМ-II	6952,6	188,4
ЭД-20 + 40 ФД-А	5826,9	157,9
ЭД-20 + 20 ФОМ-II	17261	368,5
ЭД-20 + 20 ФД-А + 20 ФОМ-II	22711,0	615,5

Изучение диэлектрических свойств — актуальный способ исследования структуры полимеров, вследствие высокой чувствительности показателей (G и $\text{tg}\delta$) к проявлению подвижности всех элементов структуры полимера, определяемой химическим строением и составом.

Эпоксидные полимеры относятся к диэлектрикам с объемным электрическим сопротивлением $10^9 - 10^{12}$ Ом·м.

Введение пластификаторов в состав полимерной композиции, приводящее к повышению гибкости цепей полимера, способствует росту подвижности отдельных его звеньев, но не ухудшает диэлектрические свойства материала (табл. 2), что дополни-

тельно подтверждает формирование сополимера термореактопласта.

Эти предположения подтверждаются также высокими значениями удельного теплового эффекта образования оксидных композитов (табл. 3).

Высокие значения удельного теплового эффекта при введении отвердителя — ПЭПА в ФД-А — может свидетельствовать о взаимодействии ФД-А не только с эпоксидным олигомером, но и с ПЭПА, а ФОМ-II — только с ЭД-20.

На примере составов, содержащих ФОМ-II, оценивали влияние пластификаторов на формирование структуры эпоксидного олигомера. При этом исследовали изменения в процессе отверждения

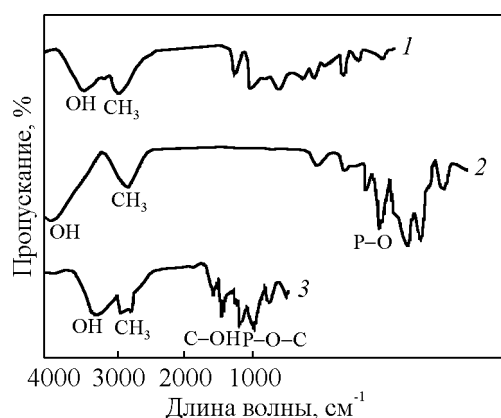


Рис. 2. ИК-спектры: 1 — ЭД-20 + 15 ПЭПА; 2 — ФД-А; 3 — ЭД-20 + 40 ФД-А + 15 ПЭПА.

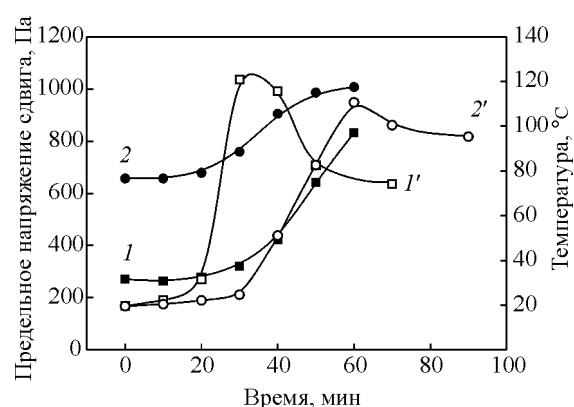


Рис. 3. Изменение предельного напряжения сдвига (1, 2) и температуры (1', 2') в процессе отверждения составов, в масс.ч.: 1, 1' — ЭД-20 + 15 ПЭПА; 2, 2' — ЭД-20 + 15 ПЭПА + 40 ФОМ-II.

Таблица 4

Деформационно-прочностные свойства эпоксидных композиций

Состав, масс.ч., на 100 масс.ч. ЭД-20, отвержденных 15 масс.ч. ПЭПА	Ударная вязкость, кДж/м ²	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Теплостойкость по Вика, °С
ЭД-20	5	17	115
ЭД-20 + 10 ФОМ-II	12	60	>200
ЭД-20 + 20 ФОМ-II	13	73	>200
ЭД-20 + 30 ФОМ-II	15	47*	>200
ЭД-20 + 40 ФОМ-II	15	92*	>200
ЭД-20 + 40 ФД-А	13	70	>200
ЭД-20 + 40 ФД-А + 20 ФОМ-II	14	71	>200
ЭД-20 + 20 ФД-А + 20 ФОМ-II	13	62*	>200

* прогиб на 1,5 толщины.

Таблица 5

Показатели горючести эпоксидных композиций

Состав материала, масс. ч., на 100 масс. ч. ЭД-20	Приращение температуры, ΔT, °С	Потери массы, Δm, %
ЭД-20 + 15 ПЭПА	+650	80
ЭД-20 + 40 ФД-А + 15 ПЭПА	-20	0,15
ЭД-20 + 40 ФОМ-II + 15 ПЭПА	-10	0,21
ЭД-20 + 20 ФД-А + 20 ФОМ-II + 15 ПЭПА	-30	0,31
ЭД-20 + 40 ФД-А + 20 ФОМ-II + 15 ПЭПА	-40	0,35

предельного напряжения сдвига (структурная прочность) на приборе Reotest и усадки с помощью оптического компаратора ИЗА.

Начальная структурная прочность ($G_{сдв}$) пластифицированного состава существенно меньше, чем непластифицированного (рис. 3), но нарастание напряжения сдвига происходит существенно быстрее и значения этих показателей через 60 мин испытания сближаются.

В процессе отверждения эпоксидной композиции усадка особенно интенсивно развивается за первые 24 ч отверждения и составляет 0,9%. За последующие трое суток изменение усадки незначительно (рис. 4).

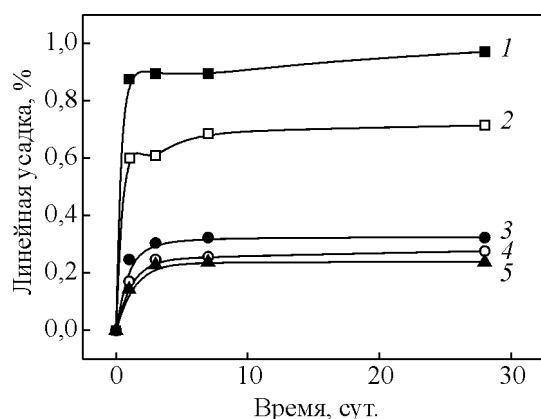


Рис. 4. Линейная усадка эпоксидных композиций составов, в масс.ч.: 1 – ЭД-20 + 10 ПЭПА; 2 – ЭД-20 + 10 ПЭПА + 40 ФОМ-II; 3 – ЭД-20 + 10 ПЭПА + 10 ФОМ-II; 4 – ЭД-20 + 10 ПЭПА + 20 ФОМ-II; 5 – ЭД-20 + 10 ПЭПА + 30 ФОМ-II.

При наличии в составе эпоксидной композиции ФОМ-II в количестве 10–30 масс.ч. величина усадки не превышает 0,2. При содержании в составе 40 масс. ч. ФОМ-II изменяется и ход кинетической кривой и усадка возрастает. Очевидно, избыток ФОМ-II, не вступивший в химическое взаимодействие с эпоксидным олигомером, способствует формированию менее плотной структуры.

Выявленное влияние ФОМ-II на протекание процессов структурообразования позволяет, при создании новых материалов, улучшить также комплекс деформационно-прочностных свойств.

Композиции, содержащие ФОМ-II, обладают более высокой устойчивостью к ударным нагрузкам (табл. 4), и, приблизительно, в 3 раза большими значениями разрушающего напряжения при изгибе. При испытаниях на изгиб образцы, содержащие ФОМ в значительных (30 и 40 масс.ч.) количествах, не разрушаются.

Введение 40 масс.ч. ФД-А приводит к увеличению разрушающего напряжения при изгибе в 3 раза, а к удару — в 2 раза (табл. 4).

Композиции, содержащие одновременно ФОМ-II и ФД-А, также обладают высокой устойчивостью к ударным нагрузкам, а при испытаниях на изгиб образцы не разрушаются — напряжение при прогибе на 1,5 толщины составляет 62 МПа (табл. 4).

Существенно возрастает и теплостойкость образцов содержащих модификаторы (табл. 4).

При определении класса горючести модифицированных композиций методом “керамической

трубы» показано, что выделяющиеся продукты деструкции относятся к негорючим, так как температура при испытаниях не только не возрастает, но для всех образцов отмечено ее снижение, относительно поддерживаемой в испытательной камере (200°C), а минимальные потери связаны с некоторой деструкцией образцов. Следовательно, разработанные составы относятся к классу трудногоряемых (для которых приращение температуры $\Delta T < 60^\circ\text{C}$, а потери массы $\Delta m < 60\%$) (табл. 5).

Выводы

Определен механизм взаимодействия компонентов в составе эпоксидной композиции и доказано образование термореактивных сополимеров.

Изучено влияние реакционноспособных модифицирующих добавок на структурообразование эпоксидных матриц и создание эпоксидных композиций с высокими физико-механическими свойствами.

Установлено воздействие модификаторов на процессы пиролиза и горения эпоксидных составов и разработаны эпоксидные композиции, относящиеся к классу трудногоряемых материалов. Такие составы можно использовать в качестве покрытий, клеев, компаундов и связующих в производстве полимерных композитов.

Полученные составы удовлетворяют требованиям большинства отраслей промышленности к эпоксидным композициям.

Литература

1. Николаев А.Ф. Технология пластмасс. Л.: Химия, 1977, 368 с.

Плакунова Елена Вениаминовна — *Энгельсский технологический институт филиал ФГБОУ ВПО Саратовский государственный технологический университет им. Гагарина Ю.А., кандидат технических наук, доцент. Специалист в области создания эпоксидных композитов с высокими эксплуатационными свойствами. E-mail: xt@techn.sstu.ru.*

Татаринцева Елена Александровна — *Энгельсский технологический институт филиал ФГБОУ ВПО Саратовский государственный технологический университет им. Гагарина Ю.А., кандидат технических наук, доцент. Специалист в области создания пожаробезопасных материалов. E-mail: xt@techn.sstu.ru.*

Мостовой Антон Станиславович — *Энгельсский технологический институт филиал ФГБОУ ВПО Саратовский государственный технологический университет им. Гагарина Ю.А., аспирант. Специализируется в области создания эпоксидных композитов с высокими эксплуатационными свойствами. E-mail: Mostovoy19@rambler.ru.*

Панова Лидия Григорьевна — *Энгельсский технологический институт филиал ФГБОУ ВПО Саратовский государственный технологический университет им. Гагарина Ю.А., доктор химических наук, профессор. Специалист в области разработки научных основ направленного регулирования структуры и свойств полимеров и композитов функционального назначения. E-mail: xt@techn.sstu.ru.*

2. Технология полимерных материалов. Под общ. ред. В.К. Крыжановского. СПб.: Профессия, 2008, 544 с.
3. Бобылев В.А. Современное производство эпоксидных смол. Диановые и специальные смолы на основе бисфенола и его производных. Композитный мир, 2006, № 5, с. 10 – 14.
4. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981, 280 с.
5. Панова Л.Г., Артеменко С.Е., Халтуринский Н.А., Берлин А.А. Снижение горючести эпоксидных композиций армированных огнезащитным вискозным волокном. Пластические массы, 1988, № 3, с. 48 – 50.
6. Шут Н.М. Влияние реакционноспособных олигомеров на структуру и теплофизические свойства эпоксидных полимеров. Пластические массы, 1988, № 12, с. 31 – 33.
7. Сулейманов С.Н., Агаджанов Р.Г., Салахов М.С. Модификаторы-антипирены для эпоксидных композиций. Пластические массы, 1995, № 4, с. 21 – 23.
8. Панова Л.Г., Куликова Ю.Б., Артеменко С.Е. Эпоксидные смолы со специальными свойствами. Химические волокна, 1997, № 5, с. 48 – 57.
9. Салахов М.С., Умаева В.С., Алиханова А.И. Огнестойкие эпоксидные композиции. Пластические массы, 2008, № 7, с. 12 – 13.
10. Амирова Н.В., Сахабиева Э.В. Эпоксидные полимеры, модифицированные глицидиловыми эфирами кислот фосфора. Журнал прикладной химии, 2001, т. 74, № 10, с. 1692 ЖПХ 1695.
11. Решетов В.А., Ромадёнкина С.Б., Драгункина О.С. Дифференциально-интегральный сканирующий калориметр. Саратов: Новый ветер, 2006, 37с.
12. Муслина Г.Р., Правиков Ю.М. Измерение и контроль геометрических параметров деталей машин и приборов: учебное пособие. Ульяновск: УлГТУ, 2007, 220 с.

Статья поступила в редакцию 1.03.2012 г.