

СОЗДАНИЕ ТЕРМОУСТОЙЧИВЫХ ВЛАГОСТОЙКИХ СВЯЗУЮЩИХ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НОВЫХ ЛАТЕНТНЫХ САМООТВЕРЖДАЮЩИХСЯ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, ЭПОКСИДИАНОВЫХ И ЭПОКСИНОВОЛАЧНЫХ СМОЛ



М.С. Федосеев,
доктор технических наук,
ведущий научный сотрудник,
Институт технической химии
УрО РАН

Синтезированы новые латентные эпоксидные олигомеры N-глицидил-ортохлоранилин и 4,4'-бис(глицидиламино)-3,3'-дихлордифенилметан, способные под действием повышенной температуры и катализаторов к самоотверждению и образованию теплостойких и влагостойких полимеров. Изучена их реакционная способность. На основе новых олигомеров и промышленных эпоксидных смол созданы и испытаны термоустойчивые полимерные композиционные материалы, характеризующиеся высокой тепло- и влагостойкостью.

Многие отрасли техники обязаны своим существованием эпоксидным полимерам. Их можно назвать уникальными, если иметь в виду технические характеристики, такие как высокая непревзойденная адгезия, высокая прочность, низкая усадка при отверждении, химическая стойкость, великолепные диэлектрические характеристики. Благодаря этому эпоксидные полимеры нередко позволяют решать сложнейшие научно-технические задачи, непосильные для других полимеров.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) благодаря уникальному сочетанию высокой прочности с низкой плотностью, высокой устойчивости к ударным механическим и абразивным воздействиям находят широкое применение в авиастроении, судостроении, ракет-

ной и космической технике. В зависимости от состава и структуры они применяются для изготовления изделий различного назначения – конструкционного, электро- и радиотехнического, теплоизоляционного. Традиционно применяемые ПКМ – органо-, стекло-, углепластики на основе эпоксидных связующих – в основном удовлетворяют требованиям по основным техническим характеристикам. Однако они имеют в связи с плохими ударными свойствами и хрупкостью невысокую температуру стеклования и теплостойкость, что ограничивает температурный диапазон их применения. Температура стеклования известных эпоксидных ПКМ составляет: ЭДТ-69М – 125 °С, ЭДТ-10 – 100 °С, УП-318 – 70 °С, УП-2217 – 150 °С, ЭХД-МК – 160 °С, ЭХД-МД – 150 °С, УП-352 – 160 °С,

ЭНФБ – 160 °С [7]. В настоящее время за рубежом в качестве перспективных связующих рассматриваются полиимиды и бисмалеимиды, отличающиеся от эпоксидных материалов высокой термо- и теплостойкостью [4]. Для теплонагруженных конструкционных изделий в качестве матриц предлагаются высоконаполненные, в том числе и армированные пластиком, полиимидные составы типа PMR, LARC, NR (в России АПИ-2). Образование сетчатого полимера из имидообразующих мономеров за счет сложных химических превращений происходит на поверхности наполнителя (технология PMR). Указанная технология позволила обеспечить необходимые условия совмещения связующего с наполнителем, повысить качество пропитки. Однако на практике пока не удается достичь высокого уровня физико-механических характеристик, сравнимого с уровнем ПКМ, изготавливаемых на основе эпоксидных связующих. Это связано с тем, что жесткоцепная сетчатая структура полиимидных матриц характеризуется высокими остаточными микронапряжениями, возникающими при высокотемпературном отверждении. В связи с этим в последние годы усилия ученых направлены на поиски путей решения проблемы повышения теплостойкости, влагостойкости и других характеристик композиционных материалов, изготавливаемых традиционно на основе эпоксидных связующих.

Широкое распространение как в России, так и за рубежом получил метод химической и структурной модификации исходных олигомеров и образующихся полимеров. В качестве модификаторов предложены самые разнообразные по химической природе соединения, например, бисмалеимиды, глицидиловые эфиры некоторых бензойных кислот, гибридное связующее, имидазолы с мочевиными или уретановыми группами, лактон-имидазольные комплексы, азотсодержащие гетероциклы и N-(2,3-эпоксипропил)замещенные сульфонамиды. С помощью химических модификаторов удается повысить теплостойкость на 20–30 %, что кардинально не решает проблемы созда-

ния конкурентоспособных полиимидам ПКМ на эпоксидной основе. Это связано еще и с тем, что полимерные композиты, образующиеся в ходе реакций полиприсоединения или полимеризации, являются неравновесными системами, так как химические процессы формирования макромолекул сопровождаются физическими процессами фазового разделения. В реальных связующих фазовое разделение наблюдается уже на стадии их приготовления и хранения. Введение отвердителей в состав связующего на порядок повышает мутность системы [2].

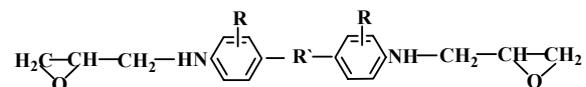
В связи с этим актуальной задачей является разработка новых термоустойчивых эпоксидных связующих и полимеров на их основе с минимальным содержанием реакционноспособных олигомеров и отвердителей, в том числе самоотверждающихся. Создание теплостойких эпоксидных композиций, самоотверждающихся под действием различных факторов, представляет большой интерес для различных областей техники. В настоящее время известны эпоксидные композиции, состоящие из смеси эпоксидного олигомера и латентного отвердителя. В качестве латентных отвердителей известны основания Шиффа – продукты взаимодействия аминов и кетонов, которые при повышенной температуре в присутствии воды распадаются на амин и кетон по схеме $R'R''C=NR + H_2O \leftrightarrow R'R''C=O + H_2NR$. Выделившийся амин вступает во взаимодействие с эпоксидными группами олигомера. Кетон или остается в композиции, ухудшая ее свойства, или улетучивается [5]. Наибольшее распространение в качестве латентных отвердителей получили комплексы фторида бора с кислород- и азотсодержащими соединениями, например аминами, которые обеспечивают высокую жизнеспособность композиций при умеренных температурах и разлагаются при высоких температурах на исходные борфтористоводородную кислоту и амин, которые быстро отверждают эпоксидные олигомеры. Однако полученные полимеры имеют недостаточную термостабильность [3].

Что касается синтеза и применения са-

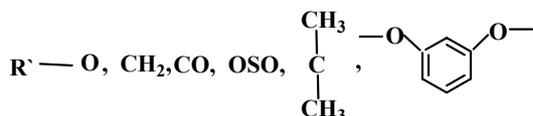
моотверждающихся эпоксидных олигомеров, то такие сведения в литературе ограничены. В работе [9] сообщается о способе получения олигомеров взаимодействием избытка диглицидилового эфира бисфенола А с цианэтилированными алкиламинами с молекулярной массой 900–5000. Однако отвержденные полимеры такого состава имеют небольшую температуру стеклования и, соответственно, теплостойкость.

Предложенное в работе [1] метакрилирование эпоксиаминных азофункционализированных олигомеров позволило авторам разработать способ получения самоотверждающихся сетчатых полимеров для оптоэлектроники. Полученные авторами тонкие оптические прозрачные пленки на предмет теплостойкости не изучались.

Развивая латентный подход в ИТХ УрО РАН, синтезированы новые латентные самоотверждающиеся эпоксидные олигомеры общей формулы



R — H, CH₃, OCH₃, C₂H₅, OC₂H₅, Cl

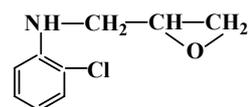


на основе которых созданы термоустойчивые влагостойкие полимерные материалы с высокими физико-механическими, адгезионными и теплофизическими характеристиками.

Синтез одного из этой структуры латентного самоотверждающегося олигомера 4,4'-бис(глицидиламино)-3,3'-дихлордифенилметана (ГАХФМ) осуществлен при взаимодействии эпихлоргидрина с 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметаном и последующим дигидрохлорированием едким натром [6]. Олигомер представляет собой прозрачную вязкую жидкость коричневого цвета с массовой долей эпоксигрупп 19,68 %, динамической вязкостью при 50 °С 4,35 Па·с, массовой долей NH-групп 7,1 %, омыляемого хлора 0,08 %, хорошо совмещается с эпоксидиановыми и эпокси-

новолачными смолами, различными отвердителями и пластификаторами.

Реакционную способность такого строения олигомеров целесообразно изучать на модельных системах, в которых должен присутствовать структурный фрагмент олигомера. С этой целью нами синтезирован олигомер с одной эпокси-группой и одной вторичной группой N-глицидил-ортохлоранилин (НГХА) общей формулы



Его синтез проводили по сходной методике путем взаимодействия ортохлоранилина с эпихлоргидрином. Полученный смолообразный олигомер имеет массовую долю эпоксигрупп 19,7 %, массовую долю вторичного азота 7,09 %, омыляемого хлора 0,1 %. По результатам элементного анализа (С — 59,18 %, Н — 5,55 %, N — 7,42 %), проведенного на установке LECO corporation (США), полученный олигомер соответствует приведенной формуле.

Реакционную способность НГХА изучали методом ИК-спектроскопии на Фурье-спектрометре IFS-66 (Bruker, Германия) (табл. 1). Условия регистрации: стекла KBr, 100 сканов, пленка, придавленная на стекле. В результате исследований однозначно установлено химическое взаимодействие НГХА с анилином, п-аминобензойной кислотой, бензойной кислотой, изометилтетрагидрофталевым ангидридом, фенилизоцианатом, 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметаном и его самоотверждение под действием катализаторов 2-этил-4-метилимидазола, 2,4,6-трис(диметиламинотетрагидрофталевого ангидрида)-фенола при температуре 100 °С с образованием полимерных пленок. Присутствие катализатора (2-этил-4-метил-имидазола) значительно снижает температуру и скорость отверждения.

Олигомер ГАХФМ, так же как и НГХА, вступает в химическое взаимодействие со всеми известными аминными и ангидридными отвердителями, образуя соответствующие сетчатые полимеры.

Кинетику реакции отверждения ГАХФМ изучали методом ДСК на кало-

Таблица 1

Химическое взаимодействие олигомера N-глицидил-ортохлоранилина с различными соединениями

Реагент	Температура реакции, время	Продукт реакции
Анилин	100 °С, 30 мин	
П-аминобензойная кислота	80 °С, 90 мин	
Изометилтетра- гидрофталевый ангидрид	80 °С, 150 мин	
Фенилизоцианат	80 °С, 150 мин	
Самоотверждение		
N-глицидил-ортохлоранилин	160 °С, 30 мин	
С катализатором 2-этил-4-метилимидазолом	80 °С, 60 мин	
С катализатором 2,4,6- трис(диметилминометил)фенолом	80 °С, 150 мин	

риметре DSC 822e швейцарской фирмы METTLER-TOLEDO. Реакцию проводили в динамическом режиме в диапазоне температур 20–250 °С со скоростью нагрева 5 °С в минуту. На термограммах фиксировалась температура начала реакции ($T_{нач}$) и температура максимума ($T_{пик}$) (рисунок). Рассчитывали тепловой эффект реакции (Q) и эффективную энергию реакции взаимодействия (E). Установлено, что олигомер ГАХФМ отверждается самостоятельно при температуре 160 °С в течение 4–6 часов ($T_{нач} = 90$ °С,

$T_{пик} = 228$ °С, эффективная энергия активации $E = 95$ кДж/моль). При введении катализаторов 2-этил-4-метилимидазола, 2,4,6-трис(диметиламинометил)-фенола, 1-метилимидазола, температура отверждения снижается до 100–110 °С.

Рассматривая механизм отверждения таких олигомеров, следует отметить, что тип химических превращений, сопровождающихся образованием сетчатой структуры полимера, до конца не выяснен. Результаты исследований реакционной способности олигомеров ГАХФМ и НГХА

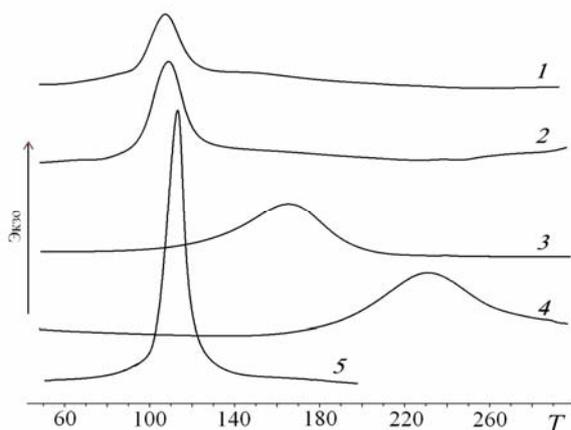
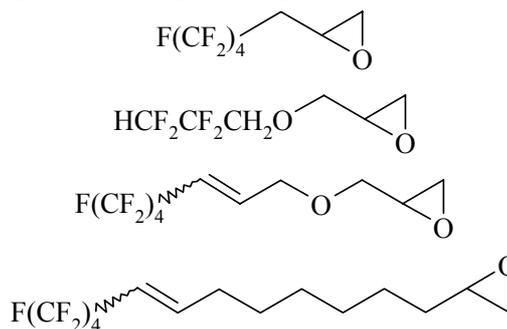


Рис. Кривые ДСК процесса отверждения латентных олигомеров: 1 – НГХА + 2,4,6-трис(диметиламинометил)-фенол; 2 – ГАХФМ + 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол; 3 – ГАХФМ + изометилтетрагидрофталевый ангидрид; 4 – ГАХФМ; 5 – ГАХФМ + 2-этил-4-метилимидазол. T – температура (°C)

методами ДСК и ИК-спектроскопии позволяют предполагать протекание реакции гомополимеризации эпоксидных групп. При умеренных температурах (20–25 °C) ГАХФМ сохраняет свои свойства в течение 6 месяцев без изменения вязкости. Таким образом, его можно характеризовать как латентный олигомер.

Температура стеклования отвержденного ГАХФМ, установленная методом термомеханического анализа на приборе УИП-70 (Россия), составляет 299–300 °C. Полимеры с таким уровнем температуры стеклования относятся к термостойким. Нами были разработаны новые термостойкие эпоксидные связующие ЭСК-1, ЭСК-2, не содержащие в своем составе отвердителей. Предполагалось, что они должны в процессе отверждения сформировать высокопрочную термостойкую матрицу, а в результате ее химической

или структурной модификации должны обладать высокой энергией когезии. В качестве химических модификаторов были исследованы трехфункциональные эпоксидные олигомеры – триглицидиловый эфир п-аминофенола (УП-610) и эпоксидноволачная формальдегидная смола (УП-643), а также полифторалкилсодержащие оксираны, синтезированные в ИОС им. И.Я. Постовского УрО РАН и обладающие гидрофобными свойствами. Формулы оксиранов приведены ниже:



Работа в данном направлении проводилась по проекту ориентированных фундаментальных исследований УрО РАН № 10-33-06-НО.

Проведены сравнительные со штатными составами испытания новых самоотверждающихся связующих в составе органо- и углепластиков (табл. 2, 3). Результаты испытаний новых термостойких эпоксидных связующих показали возможность их применения в технологии изготовления органо- и углепластиков. По физико-механическим свойствам они не уступают штатным связующим, а по термостойкости и технологичности существенно их превосходят (табл. 4).

Водопоглощение новых материалов определяли по увеличению массы образца в холодной и горячей воде. Водопоглощение в холодной воде за 24 часа соста-

Таблица 2

Сравнительные результаты испытаний органопластиков		
Связующее	Наполнитель	Разрывная нагрузка, МПа
Штатное связующее УП-2217	Армос	152
	Русар	165
Связующее ЭСК-1 Олигомер ГАХФМ - 70 Этилацетат - 30	Армос	154
	Русар	176
Связующее ЭСК-2 Олигомер ГАХФМ - 70 Этилацетат - 30 2-этил-4-метилимидазол-1%	Армос	153
	Русар	177

Таблица 3

Штатное связующее ЭНФБ			Связующее ЭСК-1		
Температура испытаний	σ , МПа	Потеря прочности, %	Температура испытаний	σ , МПа	Потеря прочности, %
Испытания на изгиб					
20 °С	864		20 °С	631	
Выдержка 1ч 45 мин, 150 °С	290	66,4	Выдержка 1ч 45 мин, 150 °С	458	27,4
Выдержка 40мин, 150 °С, охлаждение, выдержка 1ч 45 мин, 260 °С	116	86,6	Выдержка 40мин, 150 °С, охлаждение, выдержка 1ч 45 мин, 260 °С	154	75,6
Испытания на разрыв					
25 °С	160		25 °С	160	
100 °С	105	34	100 °С	160	0
150 °С	95	41	150 °С	140	12,5
200 °С	90	44	200 °С	120	25

Таблица 4

Влияние состава эпоксидного связующего на температуру стеклования и физико-механические свойства полимеров

Марка связующего	Состав связующего	T _{ст} , °С	Физико-механические свойства при разрыве при разных температурах			
			25 °С		150 °С	
			σ , МПа	ϵ , %	σ , МПа	ϵ , %
ЭСК-1	ГАХФМ	290–300	40	6	40	6
ЭСК-3	ГАХФМ-50 УП-610-50 ДиаметХ-25	200	50	8	45	10
ЭСК-4	ГАХФМ-50 УП-643-50 ДиаметХ-25	153	50	8	46	8
ЭСК-5	ГАХФМ-50 УП-643-50 ИМТГФА УП 606/2	140	40	8	–	–

вило для ЭСК-1 и ЭСК-2 0,028 % и 0,036 % соответственно. В горячей воде при кипячении в течение 8 часов масса изменилась на 0,71 % и 0,78 % соответственно. Это позволяет отнести материалы ЭСК-1 и ЭСК-2 к водостойким.

В рамках данной работы представляло интерес оценить адгезионные свойства разработанных связующих. Адгезию на отрыв при комнатной температуре определяли на алюминиевых грибках по ГОСТ 209-75 на разрывной машине модели 2167 Р-50. Установлен когезионный характер разрыва по материалу, что свидетельствует о высокой адгезии разработанных составов к алюминию.

Учитывая хорошую адгезионную способность новых связующих, целесообразно было испытать их в качестве клеевых соединений к углепластику как при комнатной температуре, так и при высокой

температуре. Адгезионные свойства клеевых соединений определяли на сдвиг по ГОСТ 14760-69 через 24 часа после отверждения при скорости 10 мм/мин на разрывной машине Instron 3565 (Великобритания). Испытания при температуре проводили в термокамере после выдерживания образца при 150 °С в течение 10 минут. По результатам испытаний клеевых соединений (табл. 5) были установлены высокие значения прочности клеевых соединений в широком диапазоне температур.

По сравнению со штатными связующими разработанные в ИТХ УрО РАН эпоксидные связующие и полимеры на их основе являются термоустойчивыми материалами и могут найти применение в технике. В настоящее время совместно с Уральским научно-исследовательским институтом композиционных материалов

Прочность клеевых соединений на сдвиг

Условия испытания	Марка связующего					
	ЭНФБ		ЭСК-1		ЭСК-2	
	Штатное связующее		Новое связующее		Новое связующее	
	$\tau_{сд}$, МПа	Потеря прочности, %	$\tau_{сд}$, МПа	Потеря прочности, %	$\tau_{сд}$, МПа	Потеря прочности, %
Результаты испытаний на углепластиковых образцах						
T = 25 °C	<u>20</u> отрыв по клею		<u>27</u> отрыв по клею		<u>20</u> отрыв по клею	
T=150 °C	<u>1</u> смешанный отрыв – по клею и клея от образца	95 %	<u>13,5</u> отрыв по клею	50%	<u>14</u> отрыв по клею	30 %

проводятся технологические испытания углепластиков на основе новых эпоксидных связующих. К данным материалам проявляют интерес фирмы, изготавливающие стеклопластиковые трубы и другие изделия.

Заключение

В ИТХ УрО РАН синтезирован новый эпоксидный олигомер, обладающий латентными свойствами, способный к самозатверждению при повышенных температурах без ввода отвердителей. На его основе созданы новые перспективные эпокси-

дидные связующие и термоустойчивые полимерные материалы с высокими физико-механическими и адгезионными характеристиками. Разработанные эпоксидные связующие в перспективе могут найти применение при изготовлении теплоустойчивых, водостойких полимерных композиционных материалов, а также в клеевых соединениях. Они выгодно отличаются от штатных эпоксидных связующих ЭДТ-10, УП-2217, ЭНФБ экологичностью, пониженной вязкостью и повышенной теплостойкостью [8].

Библиографический список

1. Вахонина Т.А., Шульдин С.В., Иванова Н.В. // Тез. докл. X Междунар. конференции по химии и физикохимии олигомеров. – Волгоград, 2009. – С. 57.
2. Кобец Л.П., Деев И.Г. // Российский химический журнал. – 2010. – Т. LIV. – № 1. – С. 67–78.
3. Лукашева В.И., Лобачева Д.Н. // Пластмассы. – 1987. – № 94. – С. 46–48.
4. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. – СПб.: Профессия, 2006. – 463 с.
5. Сорокин М.Ф., Шодэ Л.Г., Алексакин А.В. // Химия и химическая технология. – 1980. – № 7. – С. 900–904.
6. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф., Леус З.Г., Аверкин В.Н. Патент РФ 2411268. Б. И. № 4.2011.
7. Федосеев М.С., Терешатов В.В., Державинская Л.Ф., Москвичев А.Н. // Материалы XLVII Междунар. конференции «Актуальные проблемы прочности». – Н. Новгород, 2008. – Ч. 2. – С. 99–101.
8. Шайдурова Г.И., Лобковский С.А. // Вестник Пермского научного центра. – 2010. – № 4. – С. 56–61.
9. Шевчук А.В., Гришук О.И., Шевченко В.В., Шилов В.В. // Тез. докл. VII Междунар. конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры 2000». – Пермь, 2000. – С. 101.