

УДК 667.621

*А.Н. Бабин<sup>1</sup>, М.А. Гусева<sup>1</sup>, Т.А. Гребенева<sup>1</sup>, А.И. Ткачук<sup>1</sup>***ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИИЗОЦИАНАТОМ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-90-98

*Разработка современных полимерных связующих и композиционных материалов требует привлечения значительного количества методов исследований химических свойств исходных компонентов, процессов их взаимодействия, структурообразования на различных масштабных уровнях. Методами ротационной вискозиметрии и ИК спектроскопии изучено влияние количества полиизоцианата, вступающего в реакцию уретанообразования с эпоксидными олигомерами, содержащими гидроксильные группы, на вязкость и изменение структуры эпоксидных олигомеров. Исследована стабильность полученных эпоксиуретановых олигомеров при термообработке.*

**Ключевые слова:** *ротационная вискозиметрия, полиизоцианат, эпоксидные олигомеры, эпоксиуретан, ИК спектроскопия, связующие.*

*The effect of the quantity of polyisocyanate entering into reaction with epoxy oligomers containing hydroxyl groups with formation of urethane, on viscosity and change of structure of epoxy oligomers has been studied by methods of rotational viscometry and IR spectroscopy. Stability of the received epoxy-urethane oligomers is investigated at heat treatment.*

**Keywords:** *rotational viscometry, polyisocyanate, epoxy oligomers, epoxy-urethane, IR spectroscopy, binder.*

---

<sup>1</sup>Федеральное 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 результате широкого распространения полимерных композиционных материалов (ПКМ) в отраслях аэрокосмической промышленности постоянно возникает потребность в создании новых материалов с повышенными характеристиками – перспективного направления развития материаловедения полимеров [1–5]. Связующие создаются на основе широкого класса полимерных систем с привлечением большого количества методов исследований и испытаний. Благодаря хорошему сочетанию эксплуатационных характеристик и цены наиболее распространенными материалами для создания ПКМ являются эпоксидные смолы [6]. При использовании специальных модификаторов они позволяют получить материалы с высокой теплостойкостью и физико-механической прочностью.

Один из способов модификации эпоксидных олигомеров – проведение химической реакции с изоцианатами с образованием структур различного строения [7–12]. Уретановые фрагменты в эпоксидной цепи полимерных молекул приводят к повышению деформационно-прочностных характеристик материала благодаря образованию в молекулярной структуре термостойких полиоксазолидонов и уретановым связям. Модифицированные комплексы обладают повышенной твердостью, улучшенными механическими и электрическими свойствами. Изменяя химическое строение гидроксилсодержащего компонента и полиизоцианата, можно варьировать технологические и эксплуатационные характеристики материала [13].

Изучение реологических характеристик олигомеров, содержащих функциональные гидроксильные и изоцианатные группы, представляется актуальным научным направлением. Реологическое поведение модельных композиций может зависеть от взаимодействия функциональных групп. Изоцианатные функциональные группы способны самоассоциироваться, а гидроксилсодержащие – могут вступать в протоноакцепторные взаимодействия. Образование подобных ассоциатов является причиной повышенной вязкости модельных композиций, которая снижается при увеличении температуры [14–16].

В данной работе проводили исследование влияния количества изоцианата, введенного в модельные композиции, на структуру образующихся соединений и их реологические характеристики.

### Материалы и методы

#### Характеристика исходных веществ

В качестве объектов исследования выбраны: смесь олигомеров УП-637 и ЭН-6, а также модификатор/отвердитель смол – полиизоцианат.

Эпоксидная смола марки УП-637 – гидроксилсодержащая (до 2% гидроксильных групп), с большим количеством эпоксидных групп (не менее 30%) на основе эпоксидированного резорцина, производства ЗАО «ХИМЭКС Лимитед» (ТУ2225-690-11131395–2013) – использовалась без дополнительной очистки.

Эпоксидная смола ЭН-6 – эпоксиноволачная смола, обладающая высокой деформационной теплостойкостью и устойчивостью к длительному тепловому старению, производства ООО Предприятие «ДОРЭС» (ТУ2225-023-33452160–14), также использовалась без дополнительной очистки.

Полиизоцианат (ПИЦ) – олигомеризованный метилендифенилдиизоцианат, содержащий изоцианатные группы с одинаковой реакционной способностью, производства ООО «Фарком» (ТУ113-03-38-106–90) – использовался без дополнительной очистки.

#### Методика синтеза

В химическом стакане смешивали смолы УП-637, ЭН-6 и ПИЦ в количествах, указанных в табл. 1, далее температуру реакционной смеси поднимали до 105°C и выдерживали в течение 2 ч.

Таблица 1

Соотношение исходных компонентов в реакционной смеси для синтеза

Условный номер образца	Содержание компонентов, г		
	УП-637	ЭН-6	ПИЦ
1	186	64	6,71
2	186	64	8,94
3	186	64	11,19
4	186	64	13,41
5	186	64	17,88

#### Методы анализа

*Ротационная вискозиметрия.* Реологические испытания смесей проводили на реометре марки AR2000ex. Образец помещали на измерительную ячейку, термостатировали при заданной температуре ~5 мин, затем проводили измерение вязкости в изотермическом режиме с постоянной скоростью сдвига 0,2 с<sup>-1</sup>.

*ИК спектроскопия.* Инфракрасные спектры исходных и полученных соединений снимали на ИК Фурье спектрометре марки BrukerTensor 27 с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения PikeMIRacle с кристаллом ZnSe при комнатной температуре в области длин волн – от 400 до 4000 см<sup>-1</sup> (табл. 2).

Таблица 2

## Интерпретация результатов ИК исследований

Волновое число полос поглощения, см <sup>-1</sup>	Химическая формула функциональной группы	Тип колебаний атомов в функциональной группе
906	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	Валентные колебания эпоксидной группы
1736	C(O)–NH(R)	Валентные колебания уретановой группы
2277	–N=C=O	Валентные колебания изоцианатной группы

*Анализ эпоксидных групп.* Количественное определение эпоксидных групп проводится по ГОСТ 12497–78 и основано на способности эпоксидных групп присоединять галогеноводороды (например HCl) при комнатной температуре с образованием галогенгидринов.

## Результаты и обсуждение

Среди всего разнообразия модификаторов, применяемых в эпоксидных композициях, особое место занимают изоцианаты. Это органические соединения, содержащие функциональную группу R–N=C=O. Изоцианаты относятся к числу модификаторов, вступающих в реакцию с гидроксильными группами эпоксидных смол. В олигомерах, получаемых косвенным эпоксидированием, присутствуют гидроксильные группы, которые могут быть задействованы для увеличения функциональности олигомеров и в предельном случае для их отверждения, давая полимеры с ценными свойствами.

В данной работе предложено модифицировать смеси эпоксидных олигомеров УП-637 и ЭН-6 полиизоцианатами с таким расчетом, чтобы количество введенных изоцианатных групп в мольном соотношении не превышало количество гидроксильных групп.

Диглицидиловый эфир резорцина марки УП-637 (рис. 1) использовали как низковязкую эпоксидную смолу повышенной функциональности, содержащую в своей молекулярной структуре большое количество шарнирных кислородных мостиков, что позволяет образовывать эластифицированную отвержденную полимерную сетку, внося в общую молекулярную структуру подвижные фрагменты и тем самым обеспечивая возможность быстрой релаксации внутренних напряжений матрицы связующего. Это способствует формированию прочной отвержденной полимерной композиции, характеризующейся повышенными механическими характеристиками, улучшенными адгезионными свойствами и теплостойкостью до 100°C.

Эпоксिनволачная смола ЭН-6 обладает высокой деформационной теплостойкостью, устойчивостью к длительному тепловому старению и представляет собой насыщенную цепочку ароматических колец. Смола ЭН-6 была выбрана в качестве модификатора для повышения теплостойкости полимерной матрицы (рис. 2). Эта полиэпоксидная смола не содержит гидроксильных групп, а наличие большого числа ароматических ядер в ее цепи, а также высокая функциональность способствуют повышению

теплостойкости и увеличению стабильности механических показателей сетчатых полимеров на ее основе при повышенных температурах эксплуатации.

В качестве модификатора смеси эпоксидных олигомеров использовали изоцианаты, так как они легко реагируют с гидроксильными группами эпоксидных олигомеров даже при комнатной температуре. Структура ПИЦ представлена на рис. 3.

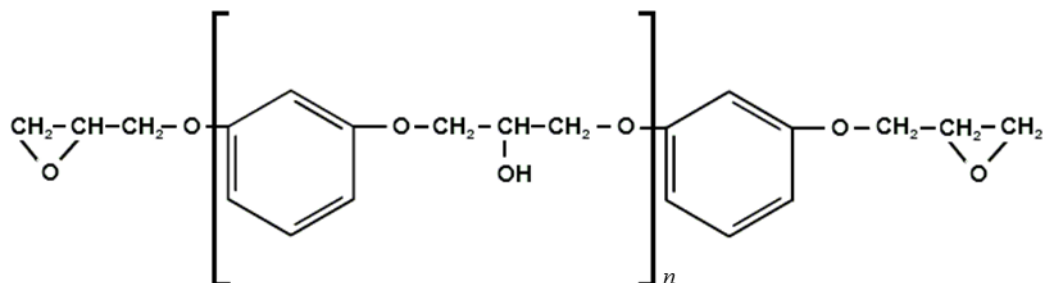


Рис. 1. Структурная формула эпоксирезорциновой смолы марки УП-637

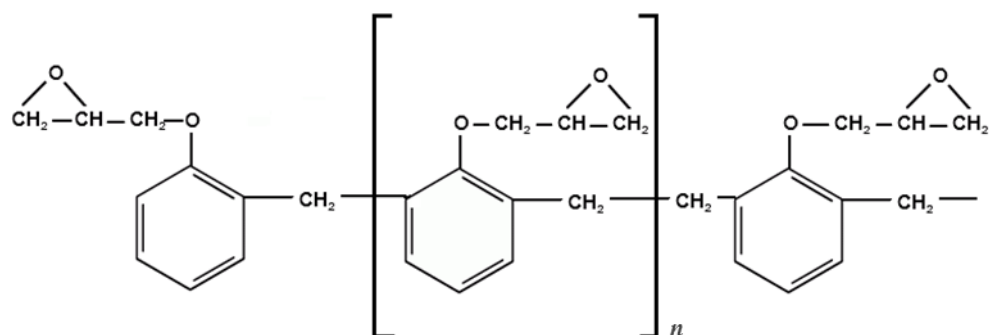


Рис. 2. Структурная формула эпоксиноволачной смолы марки ЭН-6

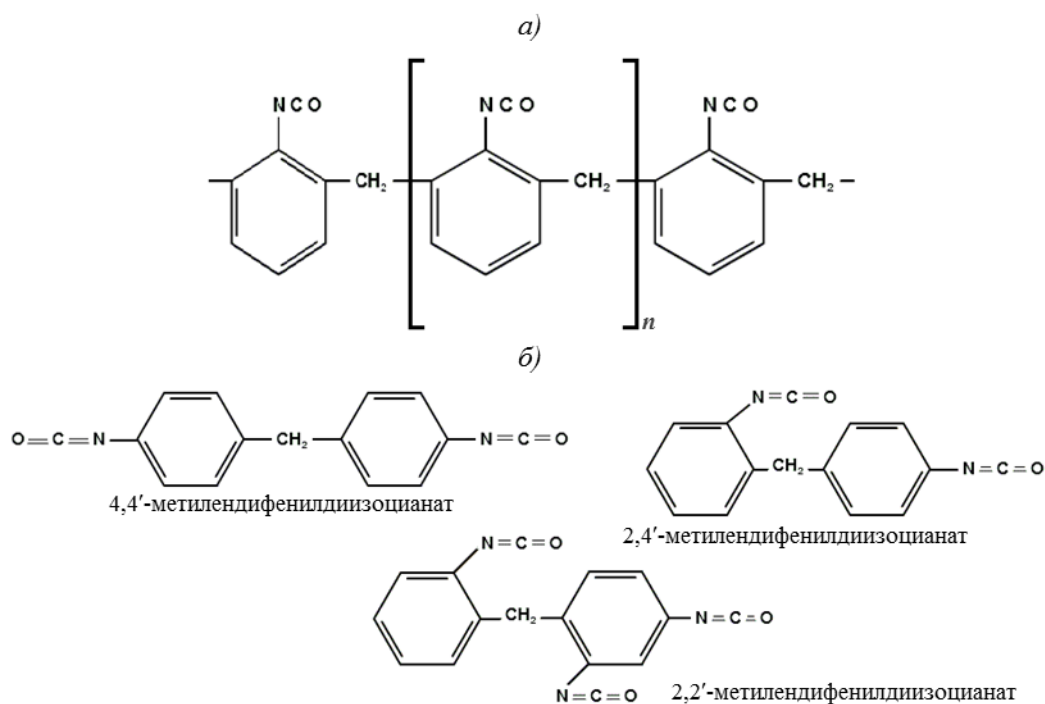


Рис. 3. Структурная формула полиизоцианата (а) и его составляющих 4,4'-; 2,4'- и 2,2'-метилендифенилдиизоцианата (б)

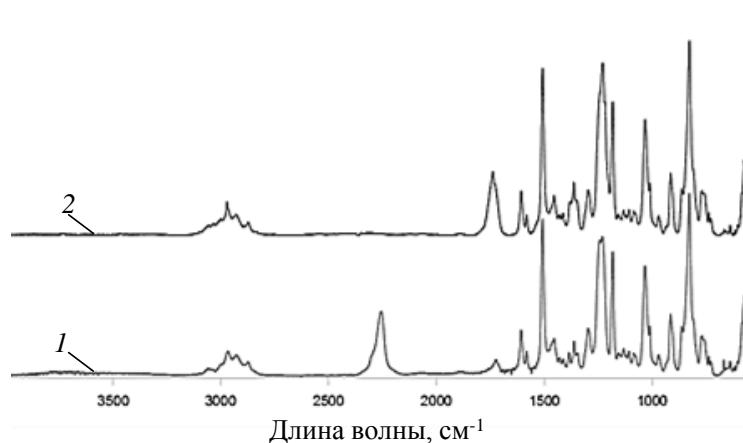


Рис. 4. ИК спектры образца модельной системы 5 (см. табл. 1), полученной при температуре 105°C, в исходном состоянии (1) и через 30 мин (2)

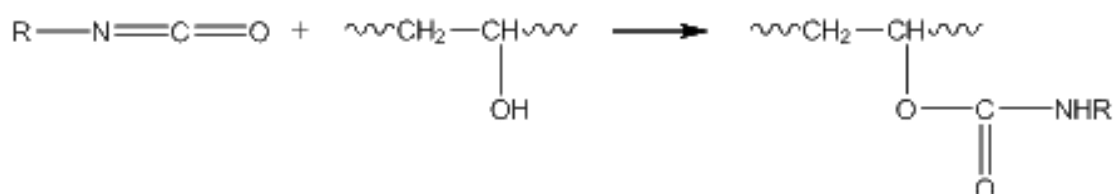


Рис. 5. Схема реакции взаимодействия изоцианата с гидроксильной группой эпоксидного олигомера

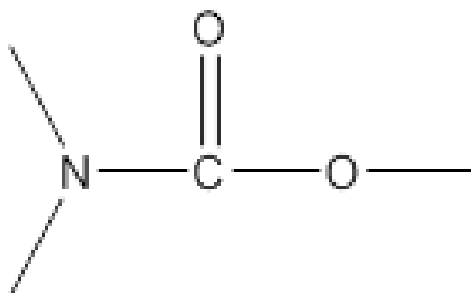


Рис. 6. Структурная формула уретановой группы

Процесс взаимодействия ПИЦ с гидроксильными группами эпоксидного олигомера при температуре 105°C протекает достаточно интенсивно и, как оказалось в ходе эксперимента, через 30 мин реакция полностью завершается, что подтверждается ИК исследованиями (рис. 4). Видно, что в исходном продукте присутствует полоса поглощения изоцианатной группы (2277 см<sup>-1</sup>) до начала реакции, а также полоса небольшой интенсивности, соответствующая уретановой группе (1730 см<sup>-1</sup>), обусловленная тем, что реакция гидроксильных и изоцианатных групп начинает происходить уже при комнатной температуре (рис. 4, кривая 1). После конденсации эпоксидной смолы с полиизоцианатом через 30 мин при температуре 105°C на спектре наблюдается исчезновение полосы поглощения изоцианатной группы и увеличение полосы поглощения уретановой группы. Отсутствие полос поглощения (рис. 4, кривая 2) триазиновых (1710 см<sup>-1</sup>) и оксазолидоновых (1760 см<sup>-1</sup>) групп также свидетельствует об отсутствии побочных процессов, в которые может вступать полиизоцианат [17].

Гидроксильные группы реагируют с изоцианатными с образованием уретановой структуры (рис. 5 и 6) в результате миграции атома водорода.

Это взаимодействие можно осуществлять при разных стехиометрических соотношениях групп NCO:OH. С увеличением этого соотношения возрастает вязкость,

среднечисловая молекулярная масса и уменьшается содержание гидроксильных групп в смолах до их полного исчезновения при эквимолярном соотношении групп NCO:OH.

Содержание гидроксильных групп в смоле УП-637 было равным 1,46% (по массе). Расчетное соотношение гидроксильных и изоцианатных групп в образцах представлены в табл. 3.

Таблица 3

Соотношение компонентов в модельных системах		
Условный номер образца	Мольное соотношение реакционных групп OH:NCO	Доля гидроксильных групп, вступивших в реакцию, %
1	1:0,3	30
2	1:0,4	40
3	1:0,5	50
4	1:0,6	60
5	1:0,8	80

Методом ИК спектроскопии проведены исследования химической структуры всех синтезированных модельных систем (табл. 3, образцы 1–5) с различным соотношением реакционных групп OH:NCO (рис. 6).

По данным ИК спектров (рис. 7) установлено закономерное увеличение содержания уретановых групп (полоса поглощения валентных колебаний уретановой группы  $1736\text{ см}^{-1}$ ) в модельных системах при увеличении содержания изоцианатной составляющей в соотношении реакционных групп OH:NCO.

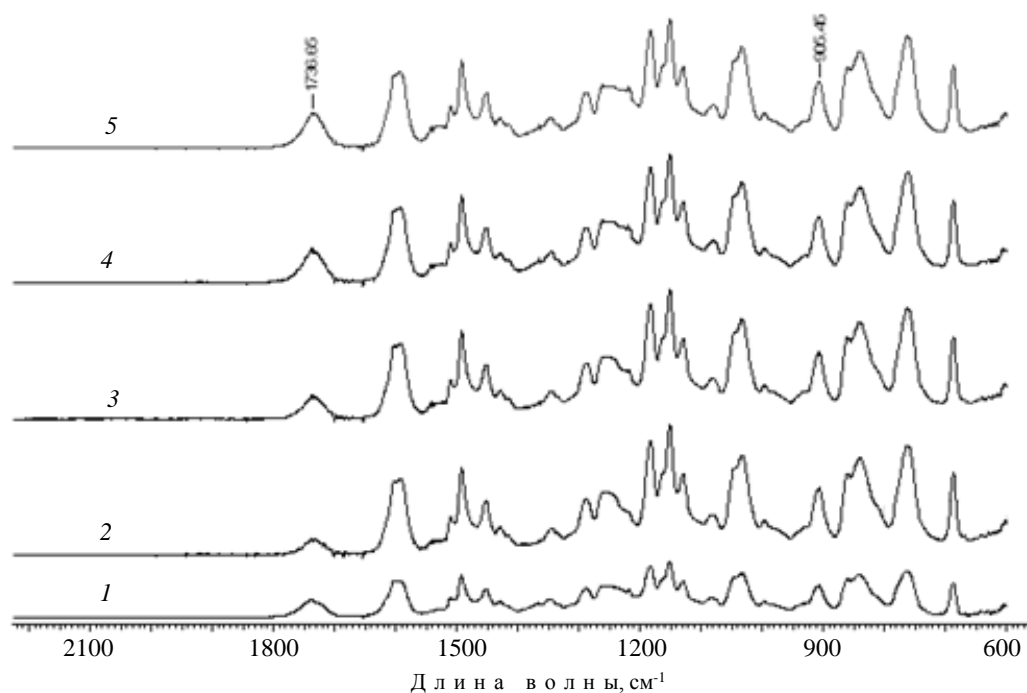


Рис. 7. ИК спектры модельных систем (1–5 – см. табл. 3) с различным соотношением реакционных групп OH:NCO, полученных при температуре  $105^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч

С целью установления влияния количества вводимого изоцианатного модификатора на вязкость модельных систем (с различным соотношением реакционных групп OH:NCO) проведены реологические исследования экспериментальных образцов [18, 19]. Установлено, что в исследуемых модельных системах с увеличением изоцианатной составляющей в соотношении реакционных групп OH:NCO наблюдается закономерное

повышение вязкости (рис. 8): для образца с 30% прореагировавших эпоксидных групп – вязкость 3,1 Па·с, с 80% – вязкость 22,7 Па·с (увеличение в ~7,3 раза). Наблюдаемая зависимость объясняется образованием более высокомолекулярных и разветвленных олигомеров по сравнению с исходными. Содержание более высокомолекулярных олигомеров увеличивается с повышением содержания ПИЦ. При этом возрастает доля жесткоцепных высокомолекулярных уретановых фрагментов в структуре соединения.

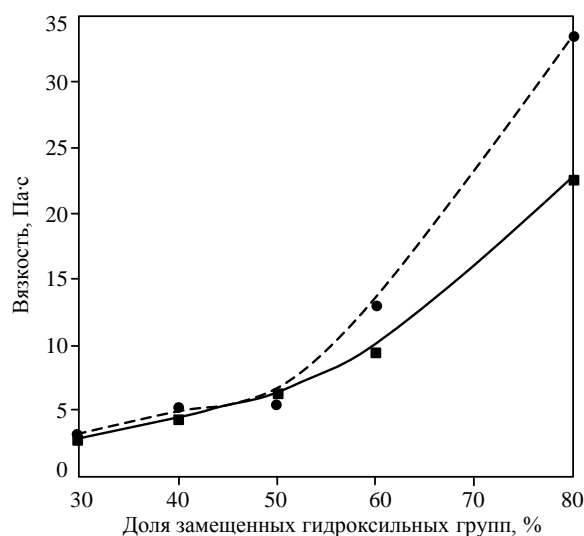


Рис. 8. Зависимость вязкости модельных систем от концентрации ПИЦ при температуре 25°C до (■) и после (●) термообработки при температуре 145°C в течение 2 ч

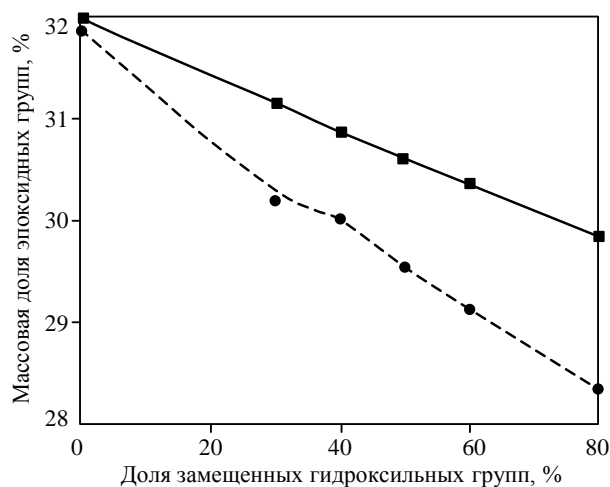


Рис. 9. Зависимость концентрации эпоксидных групп от доли замещенных гидроксильных групп до (■) и после (●) термообработки при температуре 145°C в течение 2 ч

Следующим этапом исследований стало изучение стабильности эпоксиуретановых композиций по химической структуре и вязкости после изотермической выдержки при температуре 145°C.

При сравнении данных ИК спектроскопии исходных образцов эпоксиуретановых модельных систем с ИК спектрами образцов модельных систем, подвергшихся изотермической выдержке при температуре 145°C в течение 2 ч, не было выявлено значительных качественных отличий. ИК исследования модельных систем показали

незначительное уменьшение содержания эпоксидных групп по сравнению с дополнительно термообработанными образцами. Для подтверждения полученных результатов проведены исследования по определению эпоксидного числа в термообработанных эпоксиуретановых модельных системах более точным аналитическим методом (табл. 4).

Таблица 4

**Содержание эпоксидных групп в эпоксиуретановых модельных системах до и после дополнительной термообработки при температуре 145°C в течение 2 ч**

Условный номер образца	Мольное соотношение реакционных групп ОН:NCO	Доля замещенных гидроксильных групп, %	Количество прореагировавших эпоксидных групп, %
1	1:0	0	0
2	1:0,3	30	3,1
3	1:0,4	40	2,8
4	1:0,5	50	3,5
5	1:0,6	60	4
6	1:0,8	80	5

Сравнение расчетной массовой доли эпоксидных групп исходной смеси для получения эпоксиуретановых модельных систем, полученной без учета возможного взаимодействия эпоксидной смолы УП-637 с ПИЦ, с результатами аналитического анализа образцов после термообработки показали, что наблюдается тенденция к увеличению количества прореагировавших эпоксидных групп в образцах с большим содержанием уретановых групп (табл. 4, рис. 9).

Сравнение реологических характеристик (см. рис. 8) эпоксиуретановых модельных систем с различным соотношением реакционных групп ОН:NCO до и после выдержки при температуре 145°C в течение 2 ч показало, что наблюдается устойчивая тенденция к увеличению вязкости термообработанных эпоксиуретановых композиций и рост вязкости тем значительнее, чем больше изоцианатная составляющая в соотношении реакционных групп ОН:NCO.

### Заключение

Исследованные закономерности изменения реологических свойств и количества реакционных групп смесей эпоксидных олигомеров, модифицированных изоцианатами, показывают степень влияния концентрации активного модификатора и температурного воздействия на смеси. Оптимизация составов связующих (с использованием полиизоцианата) для композиционных материалов должна проводиться с учетом влияния оказываемого ПИЦ на реологическое поведение. Возможность реакций эпоксидных групп эпоксиуретановых композиций при температурах до 150°C, в области которой проводят совмещение с термопластичными добавками, должна быть учтена при разработке технологии получения связующих на основе олигомеров такого класса.

### ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
3. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // Редкие земли. 2014. №3. С. 813.

4. Власенко Ф.С., Раскутин А.Е. Применение полимерных композиционных материалов в строительных конструкциях // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №8. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru>. (дата обращения: 17.06.2015).
5. Ткачук А.И., Гребенева Т.А., Чурсова Л.В., Панина Н.Н. Термопластичные связующие. Настоящее и будущее // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №11. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. (дата обращения: 17.06.2015).
6. Морев Ф.В., Прокопчук Н.Р., Крутько Э.Т. Модифицирование эпоксициановых смол полиизоцианатами // Труды БГТУ. 2012. №4. С. 88–91.
7. Лапицкий В.А., Крицук А.А. Физико-химические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков. Киев: Наукова думка, 1986. 96 с.
8. Сычева М.В., Гарипов Р.М., Дебердеев Р.Я. Модификация эпоксидных материалов изоцианатами // Вестник Казанского технологического университета. 2009. №6. С. 193–198.
9. Николаева Н.П., Кузьмин М.В., Кольцов Н.И. Синтез и исследование свойств эпоксиуретанов, полученных псевдофорполимерным методом // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. №1. С. 136–138.
10. Barcia F.L., Abrahão M.A., Soares V.G. Modification of epoxy resin by isocyanate-terminated polybutadiene // Journal of Applied Polymer Science. 2002. V. 83. №4. P. 838–849.
11. Кадурина Т.И., Лаевская Л.И. Синтез эпоксиизоциануратных блоколигомеров и полимеров на их основе // Вопросы химии и химической технологии. 2004. №1. С. 103–107.
12. Гусева М.А. Циановые эфиры – перспективные термореактивные связующие (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. №2. С. 45–50.
13. Нистратов А.В. Физико-химические принципы разработки рецептур и технологии композиций на основе олиготиолов, олигодиенов и олигоэфиров, используемых для получения полимерных материалов с улучшенными технико-эксплуатационными характеристиками: автореф. дис. ... докт. техн. наук. Волгоград, 2014. 48 с.
14. Тимошков П.Н., Хрульков А.В. Современные технологии переработки полимерных композиционных материалов, получаемых методом пропитки расплавленным связующим // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №8. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru>. (дата обращения: 17.06.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-8-4-4.
15. 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.
16. Меркулова Ю.И., Мухаметов Р.Р. Низковязкое эпоксидное связующее для переработки методом вакуумной инфузии // Авиационные материалы и технологии. 2014. №1. С. 39–41.
17. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: пер. с англ. М.: Мир, 1965. 216 с.
18. Кириенко Т.А., Балинова Ю.А. Влияние атмосферной влажности на реологию тонких слоев концентрированных водных растворов системы «неорганические соли–органический полимер» // Авиационные материалы и технологии. 2014. №2. С. 56–58.
19. Гуляев А.И., Журавлева П.Л. Методологические вопросы анализа фазовой морфологии материалов на основе синтетических смол, модифицированных термопластами (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №6. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru>. (дата обращения: 17.06.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-6-9-9.