

УДК 667.621

*А.Н. Кудрявцева¹, И.В. Терехов¹, Я.М. Гуревич¹, К.Н. Григорьева¹***МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ
ДЛЯ ПКМ РЕЗОРЦИНОМ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-35-42

Исследовано влияние модифицирующей добавки резорцина на технологические и термомеханические свойства эпоксидных связующих на основе тетрафункциональной смолы ЭХД и ее смесей с эпоксидиановой смолой DER-330. Показано влияние добавок резорцина на вязкость, прочность при статическом изгибе, температуру стеклования в исходном состоянии и после ускоренного тепловлажностного старения эпоксидных связующих при отверждении несимметричной мочевиной. Определено также влияние количества несимметричной мочевины на термомеханические свойства модифицированных и немодифицированных связующих.

Ключевые слова: эпоксидные смолы, резорцин, модификация, полимерная матрица, температура стеклования, теплостойкость, вязкость.

*A.N. Kudryavtseva¹, I.V. Terekhov¹, Ya.M. Gurevich¹, K.N. Grigoreva¹***MODIFICATION OF EPOXY RESIN SYSTEM
FOR COMPOSITE MATERIALS WITH RESORCINOL**

The effect of resorcinol modifying additive on technological and thermo-mechanical properties of epoxy resin system based on tetra-functional resin and its mixtures with DER-330 epoxy bisphenol A resin was studied. The effect of resorcinol additives on viscosity, flexural strength, dry and wet glass transition temperature of epoxy resin system cured with asymmetric urea is shown. The effect of the amount of asymmetric urea on the thermo-mechanical properties of modified and unmodified epoxy resin systems was also determined.

Keywords: epoxy resins, resorcinol, modification, polymer matrix, glass transition temperature, heat resistance, viscosity.

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 производится и разрабатывается множество связующих различной химической природы, пригодных для изготовления из них различных полимерных композиционных материалов (ПКМ) [1–3]. Ввиду своих исключительных свойств, главным из которых является повышенная прочность при пониженной плотности, такие материалы находят применение в различных областях промышленности – в частности, в машино- и приборостроении, электронике, строительстве, а также в авиакосмической отрасли [4–6]. Одними из самых распространенных связующих для получения ПКМ являются связующие на основе эпоксидных смол [7, 8]. Они обладают повышенной прочностью и теплостойкостью при относительно низкой стоимости. В то же время отвержденные эпоксидные полимеры являются достаточно хрупкими материалами, вследствие чего добиться комплекса необходимых свойств при их использовании

не всегда возможно. Поэтому для создания принципиально новых материалов требуется находить новые пути повышения их термомеханических характеристик [9, 10].

За многие годы работы с эпоксидными материалами накоплен большой опыт по их модификации [10, 11]. Целью модификации является улучшение технологических и эксплуатационных характеристик эпоксидных материалов: повышение жизнеспособности, оптимизация технологических свойств, увеличение деформационно-прочностных показателей, тепло-, био- и химической стойкости, регулирование диэлектрических свойств, снижение горючести, совершенствование экономических показателей.

В данной работе предложена модификация эпоксидных смол резорцином для улучшения термомеханических свойств и увеличения влагостойкости. В промышленности резорцин чаще всего используется как исходный компонент для производства эпоксирезорциновых смол, обладающих повышенными механическими характеристиками [12]. В то же время сами фенолы могут быть использованы как отвердители или модификаторы различных эпоксидных композиций, однако для этого чаще всего используют различные олигомеры на основе фенолформальдегидных смол [13, 14]. При изучении научных литературных данных не удалось найти исследования, показывающие возможность использования резорцина как модифицирующую добавку для эпоксидных смол. В качестве отвердителя в исследуемых композициях использовали несимметричную мочевины марки UR-500, так как известно, что для создания эпоксидных композиций, характеризующихся энергоэффективными режимами отверждения, а также обеспечивающих создание конструкционных ПКМ с улучшенными прочностными характеристиками, часто используются смолы, отвержденные мочевиной [15].

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы» комплексной проблемы 13.1 «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [16].

Материалы и методы

В качестве основных компонентов использовали хлорсодержащую эпоксидную смолу марки ЭХД фирмы «Химекс Лимитед», эпоксидиановую смолу марки DER-330 компании Oline Ероху, несимметричную мочевины марки Dyhard UR-500 фирмы AlzChem и резорцин фирмы Acros. Все компоненты использовали без дополнительной очистки.

Температуру стеклования отвержденных образцов измеряли в соответствии с ASTM E 1640 при скорости нагрева 5 К/мин. Испытания проводили на образцах размером 50×10×4 мм на термоанализаторе динамическо-механической модификации DMA 242С фирмы Netzsch.

Ускоренное тепловлажностное испытание заключалось в выдержке отвержденных образцов связующих в кипящей дистиллированной воде в течение 24 ч. Оценку влагостойкости образцов проводили по температуре стеклования после кипячения.

Вязкость неотвержденных образцов измеряли в соответствии с ГОСТ 25271–93 на вискозиметре Брукфильда марки DV2TLV при температуре 70°С в термоячейке (использовали шпиндель №31).

Прочность при изгибе определяли на испытательной машине ИР5282–50 по ГОСТ 4648–2014 при комнатной температуре. Испытание проводили на образцах размером 80×10×4 мм, расстояние между опорами составляло 60 мм, скорость испытания 5 мм/мин.

Образцы на основе эпоксидных смол и несимметричной мочевины изготавливали путем механического смешения компонентов до однородной массы в реакторе, снабженном верхнеприводным перемешивающим устройством, при температуре 60°C. При изготовлении образцов, модифицированных резорцином, сначала проводили реакцию эпоксидной смолы с резорцином в течение 2 ч при температуре 120°C в стеклянном стакане при постоянном перемешивании. Затем добавляли мочевины и вымешивали до однородности. Отверждение образцов полученных связующих проводили по следующему режиму:

- нагрев до 130°C со скоростью 2°C/мин;
- выдержка при 130°C в течение 4 ч;
- охлаждение до комнатной температуры со скоростью 2°C/мин.

Результаты и обсуждение

Двухатомные и трехатомные фенолы могут выступать в качестве отвердителей для различных эпоксидных смол [14], так как они реагируют с глицидиловыми эфирами с образованием простого эфира. Помимо этого они могут использоваться в качестве ускорителей других реакций отверждения. Их часто используют в смеси с кислотными и ангидридными отвердителями для ускорения реакции и придания композициям определенных технологических и эксплуатационных свойств. При этом применение фенолформальдегидных смол на основе дифенолпропана и резорцина для этих целей в научной литературе встречается часто [17, 18], однако применение в качестве модификатора самого резорцина не описано.

Резорцин вступает в реакцию с эпоксидными смолами, понижая их функциональность, поэтому как модификатор его использовали в количестве до 5 мас. ч. на 100 мас. ч. смоляной части композиции. Оставшиеся эпоксидные группы в исследуемых композициях отверждали с помощью реакции с отвердителем катионного типа, а именно – с несимметричной мочевиной марки UR-500.

Поскольку данный отвердитель относится к катионному типу, то существенное влияние на свойства конечной композиции оказывает его количество, вводимое в систему. Из данных табл. 1 видно, что увеличение содержания отвердителя в системе на основе эпоксидной смолы ЭХД в определенных пределах приводит к росту температуры стеклования отвержденной композиции. При повышении содержания отвердителя UR-500 до 9 мас. ч. и более на 100 мас. ч. смоляной части происходит небольшое снижение температуры стеклования, что, скорее всего, связано с повышенной скоростью реакции и отсутствием вследствие этого необходимых релаксационных эффектов для принятия наиболее выгодной пространственной сетки полимера.

Таблица 1

Свойства композиций на основе эпоксидной смолы ЭХД и несимметричной мочевины UR-500

Состав композиции, мас. ч.		Температура стеклования композиции, °С	
ЭХД	UR-500	сухого образца	влажного образца
100	5	128	106
100	6	143	109
100	7	147	110
100	8	151	103
100	9	146	108
100	10	145	106

Исходное повышение температуры стеклования не оказывает существенного влияния на возможную рабочую температуру изделий, полученных из данных композиций, так как температуры стеклования образцов, прошедших через ускоренное тепловлажностное старение, находятся приблизительно на одинаковом уровне. Этот показатель является особенно важным для композиционных материалов, так как они часто применяются при различных условиях окружающей среды. Понижение температуры стеклования происходит из-за того, что молекулы воды, имея высокое сродство к гидрофильным участкам эпоксидного полимера, проникают внутрь структурных образований, постепенно разрушая их, и ослабляют взаимодействие между макромолекулами полимера, а также, благодаря пластифицирующему действию, способствуют повышению подвижности связей в макромолекулах. Вследствие этого процесса повышается гибкость цепей и основные характеристики полимера снижаются – падает температура стеклования, прочность материала и модуль упругости.

Ввиду высокой исходной вязкости эпоксидной смолы ЭХД, композиции на ее основе обладают повышенной вязкостью, она также обладает высокой функциональностью и при отверждении катионным отвердителем образует жесткие и хрупкие структуры. Для понижения вязкости и повышения механических свойств в систему добавляли широко распространенную эпоксидиановую смолу DER-330, которая за счет своей структуры повышает эластичные свойства системы, а за счет низкой вязкости разбавляет исходную композицию. Так, вязкость системы при повышении содержания смолы DER-330 до 30% в смоляной части приводит к падению вязкости в 3 раза – с 3,02 до 1,06 Па·с (рис. 1).

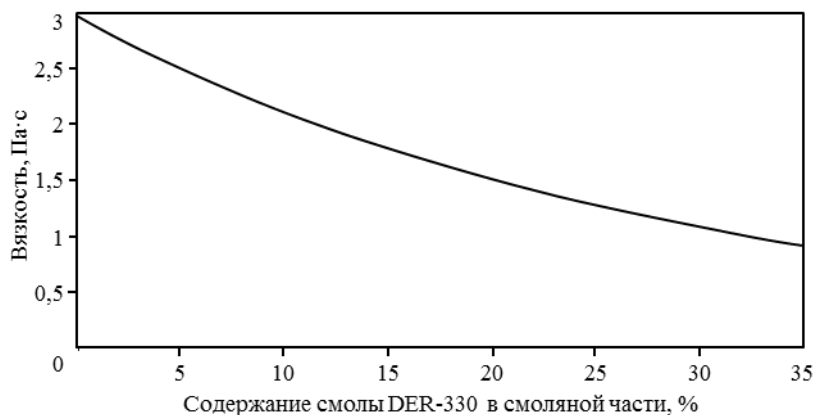


Рис. 1. Зависимость вязкости композиции смол ЭХД+DER-330 с отвердителем UR-500 (соотношение 100:6) при 70°C от содержания смолы DER-330 в смоляной части

Из данных (табл. 2) видно, что при введении в систему низковязкой эпоксидиановой смолы DER-330 происходит небольшое снижение температуры стеклования отвержденных образцов до значений 130–140°C, что связано с повышением содержания в системе подвижных участков. Помимо этого определено, что после тепловлажностного воздействия температура стеклования образцов (так же как и у образцов, полученных с использованием чистой смолы ЭХД) падает до значений 100–110°C. Повышение прочностных свойств с увеличением содержания смолы DER-330, показанных в табл. 2, происходит также благодаря пластифицирующему эффекту этой смолы. Таким образом при отверждении молекулы легче принимают наиболее выгодные конформации, благодаря чему повышаются плотность упаковки и прочность композиции. Определить характер влияния количества отвердителя на прочность композиций затруднительно, так

как изменение количества катионного отвердителя существенно влияет на скорость отверждения и количество оставшихся непрореагировавших эпоксидных групп. Поэтому при увеличении его содержания в композиции температура стеклования увеличивается несущественно за счет снижения подвижности сегментов вследствие образования новых связей, но прочность изменяется незначительно, ввиду малого количества образующихся новых связей и их разрушения при тех же условиях воздействия на образец.

Таблица 2

Свойства различных смесей на основе эпоксидных смол ЭХД, DER-330 и отвердителя UR-500

Состав композиции, мас. ч.			Прочность при статическом изгибе, МПа	Температура стеклования композиции, °С	
ЭХД	DER-330	UR-500		сухого образца	влажного образца
90	10	6	110	133	108
90	10	7	105	135	104
90	10	8	115	139	101
80	20	6	115	131	98
80	20	7	125	134	104
80	20	8	140	137	102
70	30	6	145	128	99
70	30	7	130	130	104
70	30	8	130	134	102

В дальнейшем определяли влияние добавок резорцина на различные свойства таких систем. В первую очередь определили, что при реакции резорцина с эпоксидной смолой ЭХД происходит сильное нарастание вязкости системы, что связано с увеличением длины цепей и молекулярной массы олигомеров при реакции дифункционального резорцина с эпоксидными группами исходных смол (рис. 2).



Рис. 2. Зависимость вязкости композиции на основе смолы ЭХД с отвердителем UR-500 (соотношение 100:6) при 70°С от содержания резорцина

Из данных табл. 3 видно, что содержание резорцина в системах влияет на температуру стеклования. Так, при введении его в композицию на основе 100 мас. ч. ЭХД с 6 мас. ч. UR-500 и повышении его содержания в системе до 4,5 мас. ч. температура стеклования отвержденного образца повышается с 143 до 153°С. При дальнейшем повышении его содержания в системе до 5 мас. ч. происходит незначительное снижение температуры стеклования до 147°С. Похожая картина наблюдается и при использовании соотношения смолы ЭХД к UR-500, равного 100:5. При этом можно заметить, что

температура стеклования повышается несущественно при добавлении резорцина в систему, однако значительно повышается температура стеклования после тепловлажностного старения. Это свидетельствует о том, что полимеры имеют более плотную сшивку, меньшую концентрацию гидрофильных групп и в связи с этим менее подвержены влиянию воды на структуру матрицы. Благодаря такому эффекту модифицированные резорцином композиции становится возможно использовать в более сложных условиях при повышенных температурах. Механические характеристики исследованных образцов понижаются со значения 110 МПа для чистой смолы ЭХД до значений 80–90 МПа с повышением содержания резорцина в системе. Это, вероятно, связано с увеличением количества сшивок в матрице, образованием дефектов вследствие повышения вязкости системы и затруднением релаксации различных участков полимерных цепей при отверждении и, как следствие, с увеличением хрупкости отвержденных образцов.

Таблица 3

Свойства различных смесей на основе эпоксидной смолы ЭХД, резорцина и отвердителя UR-500

Состав композиции, мас. ч.			Температура стеклования композиции, °С	
ЭХД	резорцин	UR-500	сухого образца	влажного образца
100	2	5	140	108
100	3	5	137	108
100	4	5	148	121
100	4,5	5	151	120
100	5	5	150	118
100	2	6	135	92
100	3	6	145	99
100	4	6	149	123
100	4,5	6	153	120
100	5	6	147	115

С целью исследования возможности получения менее вязких композиций, модифицированных резорцином, исследованы композиции, разбавленные эпоксидной смолой DER-330. В качестве базовой выбрана композиция, содержащая смолы ЭХД и DER-330 в соотношении 80:20. Как видно из данных рис. 3, добавление резорцина в систему также повышает вязкость композиции, однако полученные композиции обладают значительно меньшей вязкостью, чем композиции на чистой смоле ЭХД.

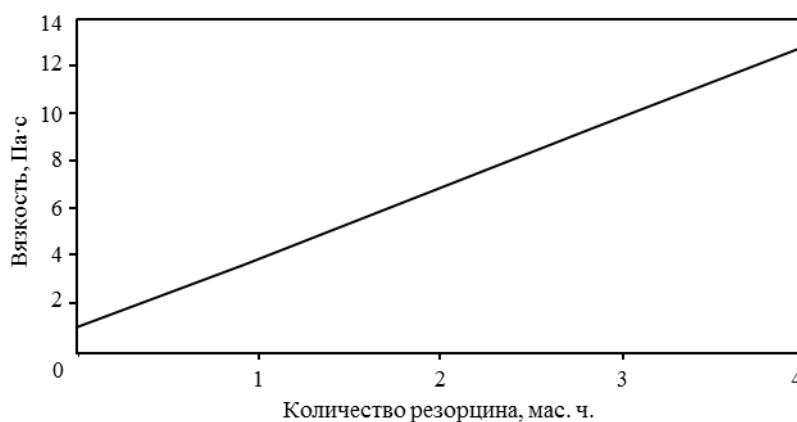


Рис. 3. Зависимость вязкости композиции на основе смол ЭХД+DER-330 с отвердителем UR-500 (соотношение 80:20:6) при 70°С от содержания резорцина

Механические свойства таких композиций незначительно снижаются со значений 115–120 МПа для немодифицированной композиции до значений 80–112 МПа при добавлении и повышении содержания резорцина (табл. 4). Однако для получения низко- и средненагруженных изделий такое понижение незначительно.

Таблица 4

Свойства различных смесей на основе эпоксидных смол ЭХД, DER-330, резорцина и отвердителя UR-500

Состав композиции				Прочность при статическом изгибе, МПа	Температура стеклования композиции, °С	
мас. ч.			г		сухого образца	влажного образца
ЭХД	DER-330	резорцин	UR-500			
80	20	3	5	87	142	109
80	20	3	6	85	143	108
80	20	3	7	80	143	105
80	20	4	5	112	147	119
80	20	4	6	105	149	120
80	20	4	7	95	150	121

Из данных табл. 4 также видно, что температуры стеклования при использовании модифицированных резорцином составов при разбавлении эпоксидиановой смолой остаются на уровне 140–150°С, а после тепловлажностного старения характеристики для некоторых концентраций остаются на уровне 120°С. При использовании такого метода модификации смоляной части и правильном подборе компонентной базы композиции возможно существенно повысить влагостойкость и, соответственно, теплостойкость после влагонасыщения, отвержденных связующих. Таким образом, использование резорцина в качестве модифицирующей добавки целесообразно в случае разработки или модификации неконструкционного материала, работающего в сложных климатических условиях при повышенной влажности.

Заключения

В работе изучены различные составы эпоксидных связующих, полученных на основе смол ЭХД, DER-330 и отвердителя катионного типа UR-500, а также влияние модификации резорцином на свойства отвержденных полимеров.

Установлено, что при изменении содержания несимметричной мочевины в системе возможно регулировать температуру стеклования. Показано, что после тепловлажностного старения температура стеклования немодифицированных образцов находится на уровне 100°С. Определено, что при модификации резорцином у отвержденных образцов повышается влагостойкость, а именно – увеличивается температура стеклования после влагонасыщения при кипячении образцов в течение 24 ч до уровня 120°С. Это объясняется получением более разветвленной структуры у полимера, что приводит к улучшению степени сшивки полимерной матрицы, а также к уменьшению содержания гидрофильных центров в композиции. Показано, что модификация резорцином оказывает влияние на механические характеристики полученных образцов – они незначительно снижаются, однако оптимальный подбор состава сводит это снижение к минимуму. Полученные данные позволяют предположить, что с помощью такой модификации можно расширить диапазон эксплуатации некоторых ПКМ – в частности, повысить рабочую температуру после воздействия на материал условий окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

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. Терехов И.В., Шленский В.А., Куршев Е.В., Лонский С.Л., Дятлов В.А. Исследование факторов, влияющих на образование эпоксисодержащих микрокапсул для самовосстанавливающихся композиций // Авиационные материалы и технологии. 2018. №3 (52). С. 27–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-27-34.
3. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагоднасыщение конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №2 (47). С. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
4. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2018. №2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
5. Терехов И.В., Чистяков Е.М., Филатов С.Н., Деев И.С., Куршев Е.В., Лонский С.Л. Факторы, влияющие на огнестойкость эпоксидных композиций, модифицированных эпоксисодержащими фосфазенами // Вопросы материаловедения. 2018. №1 (93). С. 159–168.
6. Ткачук А.И., Терехов И.В., Кудрявцева А.Н., Григорьева К.Н. Использование реологических методов исследования при отверждении эпоксидных связующих // Клеи. Герметики. Технологии. 2018. №2. С. 15–20.
7. Петрова А.П., Мухаметов Р.Р. Связующие для полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров // Клеи. Герметики. Технологии. 2018. №7. С. 21–27.
8. Startsev V.O., Molokov M.V., Grebeneva T.A., Tkachuk A.I. Dynamic mechanical and thermomechanical analysis of reversible plasticization of epoxy-diane resin-diaminodiphenylsulfon system by moisture // Polymer Science. Series A. 2017. Vol. 59. No. 5. P. 640–648.
9. Chursova L.V., Babin A.N., Grebeneva T.A., Tkachuk A.I. et al. Amine curing agents based on 4,4'-methylene bisaniline for epoxy binders // Polymer Science. Series D. 2017. Vol. 10. No. 1. P. 45–49.
10. Mohan P. A Critical Review: The Modification, Properties, and Applications of Epoxy Resins // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2013. Vol. 52. Is. 2. P. 107–125.
11. Unnikrishnan K.P., Thachil E.T. Toughening of epoxy resins // Designed Monomers and Polymers. 2006. Vol. 9. Is. 2. P. 129–152.
12. Dressler H. The Uses of Resorcinol/Derivatives in Polymers // Resorcinol. Topics in Applied Chemistry. Boston: Springer, 1994. P. 229–278.
13. Unnikrishnan K.P., Thachil E.T. Aging and Thermal Studies on Epoxy Resin Modified by Epoxidized Novolacs // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2006. Vol. 45. Is. 4. P. 469–474.
14. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973. С. 70–108.
15. Бобылев В.А. Специальные эпоксидные смолы для клеев и герметиков // Клеи. Герметики. Технологии. 2005. №5. С. 8–12.
16. 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: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
17. Raj M.M., Raj L.M., Dave P.N. Glass fiber reinforced composites of phenolic-urea-epoxy resin blends // Journal of Saudi Chemical Society. 2012. Vol. 16. Is. 3. P. 241–246.
18. Motawie A.M., Sadek E.M. Adhesives and coatings based on phenolic/epoxy resins // Polymers for Advanced Technologies. 1999. Vol. 10. P. 223–228.