

УДК 678.072

В.В. Хмельницкий¹, И.А. Сарычев¹, М.А. Хасков¹, М.А. Гусева¹

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ НА СВОЙСТВА БЕНЗОКСАЗИНОВОГО МОНОМЕРА ВА-а И ИХ СОПОЛИМЕРОВ

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-38-46

Одним из важных свойств бензоксазинов как класса полимеров является их высокая химическая совместимость с различными смолами. В работе получены композиции на основе бензоксазинового мономера и эпоксидных смол различного строения, определены реологические характеристики, в частности динамическая вязкость при различных температурах и профиль вязкости в динамическом режиме. Изготовлены образцы отвержденных полимерных матриц, для которых определены водопоглощение и температура стеклования. Сделаны выводы об эффективности модификации бензоксазиновых мономеров эпоксидными смолами.

Ключевые слова: бензоксазины, полимерные бензоксазины, эпоксидные смолы, реактопласты, полимерные связующие, термические свойства.

V.V. Khmelnitskiy¹, I.A. Sarychev¹, M.A. Khaskov¹, M.A. Guseva¹

RESEARCH OF THE EFFECT OF EPOXY RESINS ON THE PROPERTIES OF BENZOXAZINE MONOMER BA-a AND THEIRS COPOLYMERS

One of the important properties of benzoxazines as a class of polymers is their high chemical compatibility with various resins. In the present work compositions based on benzoxazine monomer and epoxy resins of various structures were obtained. Their rheological characteristics in special dynamic viscosity at different temperatures and profiles in dynamic mode were determined. Water absorption and glass transition temperature of polymer matrix samples were investigated. Conclusions about modification of benzoxazine monomers with epoxy resins have been made.

Keywords: benzoxazines, polymeric benzoxazines, epoxy resin, thermosets, polymer resin, thermal properties.

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

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) играют ключевую роль в развитии современной техники, а требуемый высокий уровень эксплуатационных характеристик инициирует создание большинства новых материалов. Определяющим фактором при разработке новых образцов техники является уровень развития материалов [1]. Известно, что свойства ПКМ ограничены свойствами полимерной матрицы. Существующие требования к полимерным матрицам сосредоточены на высокой термостойкости полимера при максимальной технологичности связующего, поэтому создание теплонагруженных и при этом технологичных материалов остается перспективным направлением [2]. В настоящее время к актуальным задачам при разработке новых

полимерных связующих можно отнести следующие направления: разработка полимерных связующих с улучшенными термо- и физико-механическими характеристиками [3], оптимизация и усовершенствование существующих методов переработки, а также не последнее по важности место занимает экологичность производства конечных изделий [4, 5]. Принципы «зеленой» химии подразумевают, что на стадии разработки материала и выбора технологии его переработки учитываются возможные отрицательные экологические воздействия на окружающую среду [6]. В области полимерных композитов снизить вредность производства можно путем перехода на более экологичные технологии – например, отказаться от использования токсичных растворителей в процессе синтеза и переработки. В данный момент наиболее экологичными являются расплавные технологии получения ПКМ, которые позволяют отказаться от использования органических растворителей, уменьшить выбросы в атмосферу вредных веществ и дополнительно повысить пожаробезопасность производства [7].

Бензоксазиновые смолы – это класс термореактивных фенолоаминоформальдегидных смол, которые синтезируют из фенолов и аминов различного строения (как алифатического, так и ароматического) и различной функциональности. Синтез бензоксазиновых мономеров протекает без введения катализаторов. Образование сшитой полибензоксазиновой матрицы происходит за счет полимеризации с раскрытием оксазинового цикла рис. 1.

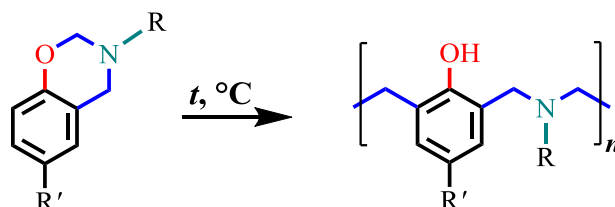


Рис. 1. Полимеризация бензоксазинов с раскрытием цикла

Процесс отверждения за счет раскрытия оксазинового цикла инициируется температурой и протекает без выделения низкомолекулярных продуктов, таких как вода. Отсутствие катализатора позволяет не использовать для изготовления материала агрессивные кислотные или щелочные катализаторы и способствует получению беспористых пластиков с высокими механическими характеристиками [8]. Среди прочих свойств полибензоксазинов следует отметить пониженное влагопоглощение, высокую термическую стабильность и пониженную горючесть [9]. Хотя полибензоксазины обладают высокой температурой стеклования, известно, что их плотность сшивки значительно меньше, чем у других термореактивных полимеров [10]. Невысокая плотность сшивки и хорошие механические свойства полибензоксазинов обусловлены наличием водородных связей, которых достаточно для предотвращения подвижности сегментов полимерных цепей, они (связи) придают им жесткость, наблюдаемую в стеклообразном состоянии [11]. Широкий спектр полезных характеристик позволяет полибензоксазинам уверенно конкурировать как с фенольными, так и эпоксидными связующими [12].

Модификация химической структуры бензоксазиновых смол позволяет получать связующие с определенным набором необходимых характеристик. Сополимеризация бензоксазинов с эпоксидными смолами также является перспективным методом, позволяющим улучшить технологичность связующих на их основе. После отверждения бензоксазин-эпоксидных композиций полученная полимерная матрица будет обладать повышенными характеристиками по сравнению с чистыми смолами [13]. Эпоксидные смолы в отвержденном состоянии демонстрируют высокую механическую прочность и химическую стойкость, эти свойства для отвержденных эпоксидных матриц целиком зависят от типа отвердителя и условий отверждения [14].

Композиции на основе бензоксазиновых мономеров в сочетании с другими коммерчески распространенными связующими, такими как эпоксидные смолы, полиимиды, бисмалеимиды и циановые эфиры широко исследуются [15–17]. Основной целью таких исследований является получение новых сополимеров, свойства которых усиливаются за счет свойств отдельных компонентов.

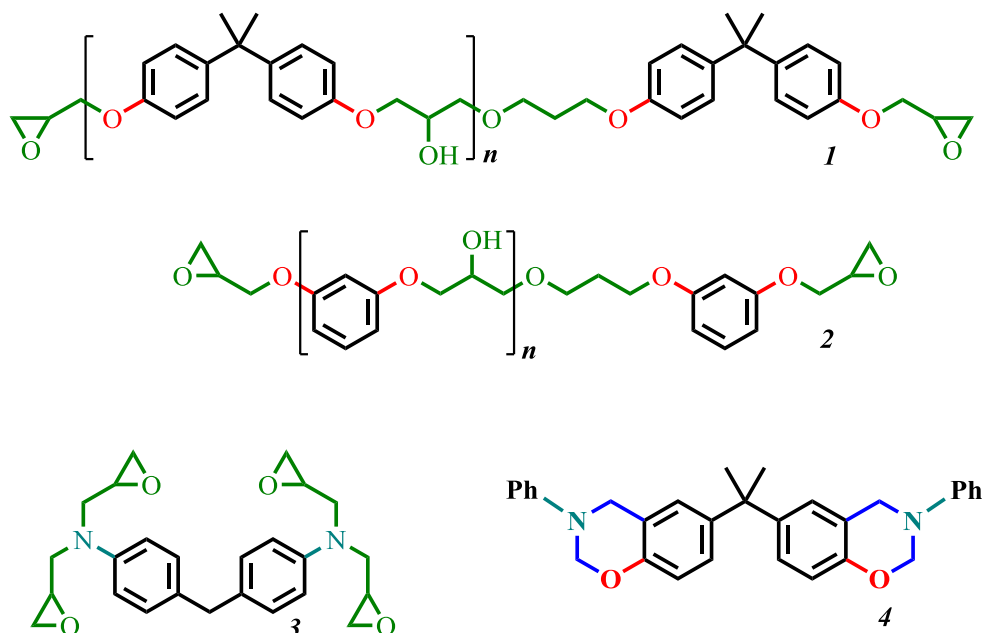


Рис. 2. Структурные формулы использованных эпоксидных смол и бензоксазина DER-330 (1), УП-637 (2), ЭМДА (3) и ВА-а (4)

В данной работе эпоксидные смолы применяют в качестве сшивающих агентов для полибензоксазиновой цепи, обеспечивая им дополнительную поперечную связь. Рассмотрено влияние количества и типа эпоксидных смол на реологические характеристики и температуру стеклования полученных бензоксазин-эпоксидных сополимеров. Химическая структура бензоксазинового мономера и эпоксидных смол, использованных в данной работе, представлена на рис. 2.

Материалы и методы

Бензоксазиновый мономер синтезирован из бисфенола А, анилина и параформальдегида, взятых в соотношении 1:2:4, по методике [18] и имеет аббревиатуру ВА-а. Эпоксидные смолы УП-637 (ТУ6-05-241-194–79) и ЭМДА (ТУ2225-037-33452160–2015) произведены ООО «ДОРОС». Эпоксидная смола DER-330 произведена компанией Olin Ероху.

Бензоксазин ВА-а смешивали с эпоксидными смолами в различных соотношениях при температуре 100 °С до состояния гомогенного расплава. Отверждение проводили в термошкафу с принудительной конвекцией по ступенчатому режиму с конечной температурой 200 °С [19].

Для полученных композиций определяли динамическую вязкость расплавов на вискозиметре Брукфильда с системой «конус–плита» CAP 2000+Н. Измерения вязкости проводили при постоянной скорости вращения конуса, в изотермическом режиме. Полученные данные обрабатывали в программе Capcalc V3.0 Build 20-1. Профили вязкости регистрировали на реометре AR 2000 ex фирмы TA Instruments при скорости нагрева 2 К/мин.

При этом с технологической точки зрения эти процессы не разделяются на отдельные стадии и происходят по мере образования гидроксильных групп и роста температуры. Введение эпоксидных олигомеров приводит к увеличению плотности сшивки полимерной матрицы, улучшая механические свойства и теплостойкость. Бензоксазин-эпоксидные композиции могут быть адаптированы ко многим приложениям за счет сочетания свойств бензоксазинов и эпоксидных смол. Они могут применяться для получения теплонагруженных конструкционных пластиков с рабочей температурой ~150 °С.

В данной работе исследовано шесть различных композиций на основе мономера ВА-а и эпоксидных олигомеров различного строения (табл. 1). Эпоксидные смолы выбраны исходя из доступности, а также технологичности связующих на их основе.

Таблица 1

Состав бензоксазин-эпоксидных композиций

Состав композиции	Условный номер образца	Содержание компонентов, мас. ч			
		ВА-а	УП-637	ЭМДА	DER-330
УП-637 + ВА-а	1	100	10	–	–
	2	100	20	–	–
DER-330 + ВА-а	3	100	–	10	–
	4	100	–	20	–
ЭМДА + ВА-а	5	100	–	–	10
	6	100	–	–	20

Введение в состав бензоксазинов эпоксидных олигомеров должно снижать вязкость расплава и положительно сказываться на технологичности будущего связующего. Для бензоксазин-эпоксидных композиций определена динамическая вязкость расплавов при различных температурах (рис. 4).

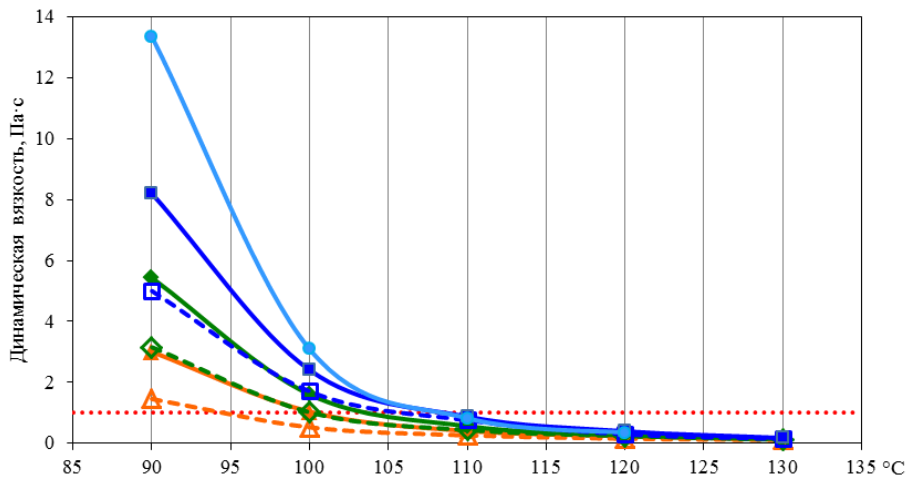


Рис. 4. Динамическая вязкость расплавов бензоксазин-эпоксидных композиций на основе бензоксазинового мономера (100 мас. ч.) без эпоксидной смолы (●) и с эпоксидными смолами УП-637 (△ – 20 мас. ч., ▲ – 10 мас. ч.), DER-330 (◇ – 20 мас. ч., ◆ – 10 мас. ч.) и ЭМДА (□ – 20 мас. ч., ■ – 10 мас. ч.)

Как видно из характера кривых, добавление эпоксидных олигомеров в систему приводит к значительному снижению вязкости, наибольшее различие с исходным бензоксазином наблюдается при температуре 90 °С, тогда как при 120–130 °С эта разница менее существенна (табл. 2). Если сравнивать между собой эффективность снижения вязкости для эпоксидных олигомеров, то их можно расположить в порядке возрастания эффективности следующим образом: ЭМДА, DER-330, УП-637. Исходя из полученных значений вязкости, связующие с аналогичными составами могут использоваться как

для инфузионной технологии формования композитов, так и для получаемых пропиткой под давлением. Температура, при которой вязкость снижается <1 Па·с, для большинства составов составляет 105–110 °С (рис. 4).

Таблица 2

Динамическая вязкость расплавов бензоксазин-эпоксидных композиций

Условный номер образца	Состав композиции (соотношение компонентов)	Динамическая вязкость, Па·с, при температуре, °С				
		90	100	110	120	130
1	УП-637 + ВА-а (10:100)	3,00	1,03	0,40	0,23	0,12
2	УП-637 + ВА-а (20:100)	1,45	0,52	0,26	0,15	0,10
3	ЭМДА + ВА-а (10:100)	8,20	2,40	0,87	0,39	0,17
4	ЭМДА + ВА-а (20:100)	5,00	1,70	0,75	0,29	0,14
5	DER-330 + ВА-а (10:100)	5,43	1,60	0,56	0,26	0,14
6	DER-330 + ВА-а (20:100)	3,15	1,01	0,43	0,23	0,11
7	ВА-а	13,35	3,09	0,82	0,35	0,18

Другим способом оценки технологичности связующего является определение зависимости вязкости от температуры в динамическом режиме. Профиль вязкости позволяет подобрать необходимый режим переработки исходя из жизнеспособности расплава связующего. На рис. 5 приведены профили вязкости для бензоксазин-эпоксидных композиций и исходного мономера ВА-а. До температуры 50 °С композиции представляют собой твердые аморфные вещества, которые по мере нагревания размягчаются со значительным снижением вязкости. Возрастание значения вязкости при температуре >190 °С характеризует образование сшитой неплавкой полимерной матрицы. Данный диапазон температур (от 100 до 185–190 °С), где связующее является жидкостью с наименьшей вязкостью, называется технологическим окном. Видно, что использование эпоксидных смол в качестве активных разбавителей приводит к снижению вязкости при одинаковых температурах и увеличению жизненного цикла бензоксазин-эпоксидных композиций. Наименьшую вязкость демонстрируют композиции с большим содержанием эпоксидной смолы, а также для них характерно более широкое технологическое окно.

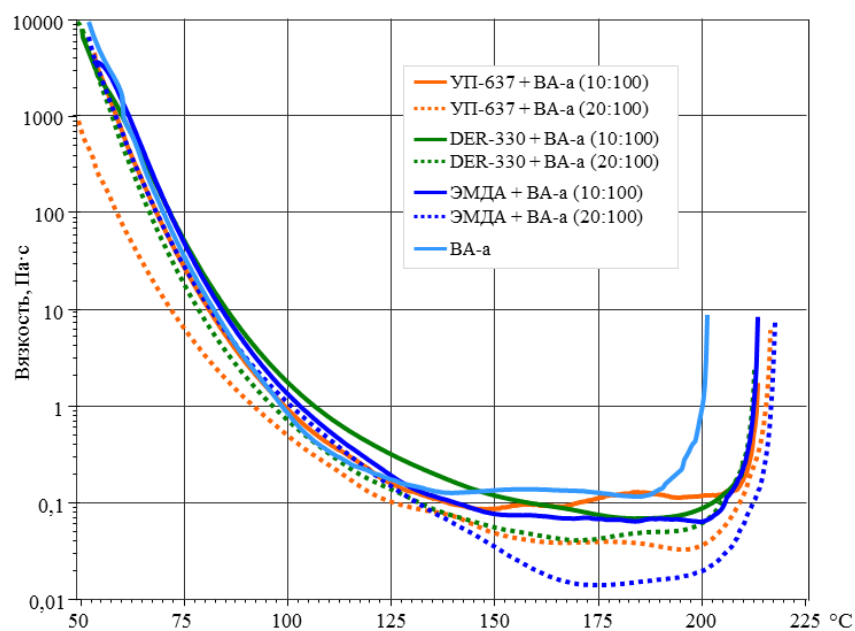


Рис. 5. Профили вязкости бензоксазин-эпоксидных композиций в динамическом режиме (соотношение компонентов – мас. ч.)

С целью эффективного использования связующего в составе ПКМ необходимо определить стойкость к разрушающим факторам, одним из которых является вода. Недостаточная стойкость полимерной матрицы к воздействию воды во время эксплуатации изделия часто приводит к снижению его прочностных характеристик. Известно, что полибензоксазины демонстрируют крайне низкое водопоглощение – обычно <1% [9]. С другой стороны, полимерные матрицы на основе эпоксидных олигомеров менее стойки к воздействию воды, их водопоглощение составляет 2–4% [20]. Поэтому было необходимо исследовать влияние эпоксидных смол на показатели водопоглощения бензоксазин-эпоксидных сополимеров.

Оценку стойкости отвержденных образцов проводили путем выдержки в кипящей воде в течение 48 ч. На рис. 6 представлен график зависимости водопоглощения от продолжительности выдержки.

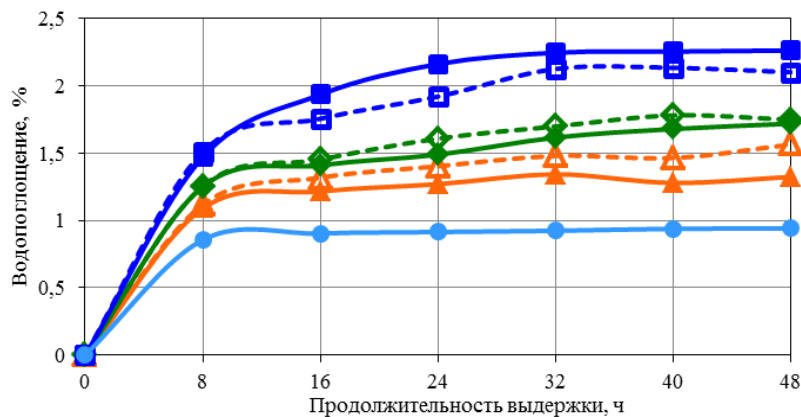


Рис. 6. Водопоглощение в кипящей воде полимерных матриц бензоксазин-эпоксидных композиций на основе бензоксазинового мономера (100 мас. ч.) без эпоксидной смолы (●) и с эпоксидными смолами УП-637 (△ – 20 мас. ч., ▲ – 10 мас. ч.), DER-330 (◇ – 20 мас. ч., ◆ – 10 мас. ч.) и ЭМДА (□ – 20 мас. ч., ■ – 10 мас. ч.)

На основе характера кривых можно сделать вывод, что модификация бензоксазинов эпоксидными смолами не приводит к значительному ухудшению водостойкости. Для чистого полибензоксазина водопоглощение за 48 ч в кипящей воде составляет <1%, тогда как для бензоксазин-эпоксидных сополимеров это значение варьируется в диапазоне 1,5–2,5%. По возрастанию водопоглощения эпоксидные смолы можно расположить в ряд: УП-637, DER-330, ЭМДА. Для одной и той же смолы увеличение количества эпоксидного компонента привело к увеличению водопоглощения, кроме композиции с тетрафункциональной смолой ЭМДА, что, по-видимому, связано с более высокой плотностью сшивки в образующемся сополимере и вследствие этого пониженным влагопоглощением. В целом введение эпоксидных смол не приводит к критическому увеличению водопоглощения полимерных матриц на основе полибензоксазинов, однако может превышать этот показатель в 2 раза (табл. 3).

Температуру стеклования определяли методом ТМА, термомеханические кривые представлены на рис. 7, а результаты приведены в табл. 3. Все исследованные композиции, как и полибензоксазин на основе ВА-а, обладают температурой стеклования >150 °С.

Модификация бензоксазинового мономера приводит к увеличению температуры стеклования полимерной матрицы на его основе за счет образования дополнительных поперечных связей. Тем не менее увеличение содержания эпоксидной смолы не всегда приводит к увеличению температуры стеклования, это объясняется большей подвижностью образующихся 2-гидроксипропильных «мостиков», в сравнении с «мостиками» Манниха в полибензоксазиновой цепи.

Таблица 3

Свойства отвержденных бензоксазин-эпоксидных сополимеров

Условный номер образца	Состав композиции (соотношение компонентов)	Температура стеклования, °С	Водопоглощение, %
1	УП-637 + ВА-а (10:100)	167,5	1,32
2	УП-637 + ВА-а (20:100)	161,7	1,56
3	ЭМДА + ВА-а (10:100)	173,8	1,71
4	ЭМДА + ВА-а (20:100)	177,4	1,74
5	DER-330 + ВА-а (10:100)	171,1	2,10
6	DER-330 + ВА-а (20:100)	165,7	2,26
7	ВА-а	153,0	0,95

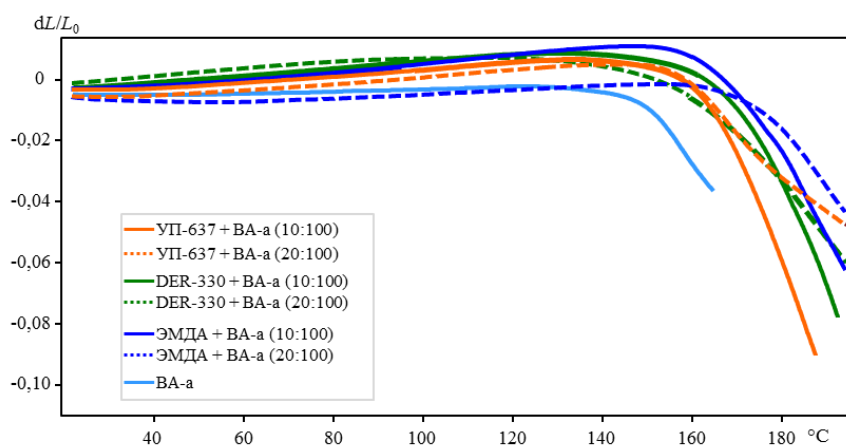


Рис. 7. Кривые термомеханического анализа отвержденных полимерных матриц бензоксазин-эпоксидных композиций

Например, для смол DER-330 и УП-637 оптимальным количеством для повышения максимальной температуры стеклования полимерной матрицы на основе полибензоксазинов является 10 мас. ч., а для тетрафункциональной смолы ЭМДА целесообразно вводить 20 мас. ч. Такие результаты проведенного исследования расходятся с данными, описанными ранее в работе [21].

Увеличение температуры стеклования полибензоксазиновой полимерной матрицы (путем ее сополимеризации с эпоксидными смолами), а также снижение вязкости расплава и увеличение технологического окна расширяет возможные сферы применения бензоксазиновых смол в качестве связующих для конструкционных ПКМ, получаемых по расплавленным технологиям (RTM и VaRTM) и способных работать при повышенных температурах.

Заключения

В работе рассмотрены модифицированные бензоксазин-эпоксидные композиции, исследовано влияние различного количества эпоксидной смолы на технологические свойства – в частности, на динамическую вязкость при различных температурах, получены профили вязкости. Установлено, что при введении эпоксидных смол возможно частично контролировать величину технологического окна, а также снизить вязкость расплава бензоксазинового мономера.

Найдено, что водопоглощение бензоксазин-эпоксидных полимерных матриц невелико и составляет 1,3–2,3%, хотя и оказывается больше, чем у полибензоксазиновой матрицы, у которой этот показатель равен 0,95%.

Введение эпоксидных смол различного строения увеличивает температуру стеклования сополимеров. Основное влияние имеет количество и химическое строение эпоксидных смол, наибольшее увеличение температуры стеклования наблюдается при введении 20 мас. ч. смолы ЭМДА.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.
2. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
3. 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.
4. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Петрова Г.Н., Мекалина И.В. Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения с функциональными свойствами // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 405–419. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-405-419.
5. 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.
6. Anastas P., Eghbali N. Green chemistry: principles and practice // Chemical Society Reviews. 2010. Vol. 39. No. 1. P. 301–312.
7. 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.
8. Advanced and emerging polybenzoxazine science and technology / H. Ishida, P. Froimowicz. Elsevier, 2017. P. 9–21.
9. Ghosh N.N., Kiskan B., Yagci Y. Polybenzoxazines – new high performance thermosetting resins: synthesis and properties // Progress in Polymer Science. 2007. Vol. 32. P. 1344–1391.
10. Dunkers J., Zarate E.A., Ishida H. Crystal structure and hydrogen-bonding characteristics of N, N-bis (3, 5-dimethyl-2-hydroxybenzyl) methylamine, a benzoxazine dimer // The Journal of Physical Chemistry. 1996. Vol. 100. P. 13514–13520.
11. Kim H.D., Ishida H. Model compounds study on the network structure of polybenzoxazines // Macromolecules. 2003. Vol. 36. P. 8320–8329.
12. Хмельницкий В.В., Шимкин А.А. Высокомолекулярные бензоксазины – новый тип высокотемпературных полимерных связующих (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №2 (74). Ст. 05. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 05.12.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-43-57.
13. Rimdusit S., Hemvichian K., Kasemsiri P., Dueramae I. Shape memory polymers from benzoxazine-modified epoxy // Smart Materials Structures. 2013. Vol. 22. P. 12. DOI: 10.1088/0964-1726/22/7/075033.
14. Handbook of thermoset plastics / H. Dodiuk, S.H. Goodman. William Andrew, 2013. P. 253–295.
15. Takeichi T., Guo Y., Rimdusit S. Performance improvement of polybenzoxazine by alloying with polyimide: effect of preparation method on the properties // Polymer. 2005. Vol. 46. P. 4909–4916.
16. Rimdusit S., Pirstpindvong S., Tanthapanichakoon W., Damrongsakkul S. Toughening of polybenzoxazine by alloying with urethane prepolymer and flexible epoxy: a comparative study // Polymer Engineering & Science. 2005. Vol. 45. P. 288–296.
17. Kumar K.S.S., Nair C.P. R., Ninan K.N. Investigations on the cure chemistry and polymer properties of benzoxazine–cyanate ester blends // European Polymer Journal. 2009. Vol. 45. P. 494–502.
18. Ishida H. Process for preparation of benzoxazine compounds in solventless systems: pat. US5543516; filed 18.05.1994; publ. 06.08.1996.
19. Rimdusit S., Bangsen W., Kasemsiri P. Chemorheology and thermomechanical characteristics of benzoxazine-urethane copolymers // Journal of Applied Polymer Science. 2011. Vol. 121. P. 3669–3678.
20. Abdelkader A.F., White J.R. Water absorption in epoxy resins: The effects of the crosslinking agent and curing temperature // Journal of Applied Polymer Science. 2005. Vol. 98. P. 2544–2549.
21. Rimdusit S., Kunopast P., Dueramae I. Thermomechanical properties of arylamine-based benzoxazine resins alloyed with epoxy resin // Polymer Engineering & Science. 2011. Vol. 51. P. 1797–1807.