

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИПОЛИМЕРОВ С ВВЕДЕННЫМИ В ПРОЦЕССЕ ХИМИЧЕСКОЙ СШИВКИ АМИНОФЕНОЛЬНЫМИ ГРУППИРОВКАМИ

© В. Д. Кошевар

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
220072, г. Минск, ул. Сурганова, д. 9, корп. 1
E-mail: koshevar@igic.bas-net.by

Поступила в Редакцию 10 мая 2022 г.
После доработки 26 августа 2022 г.
Принята к публикации 9 сентября 2022 г.

Исследовано влияние модифицирования эпоксиполимеров кремнийорганическими соединениями и отверждения агентами, содержащими аминифенольные группировки, на их термостойкость. Показано, что наибольшей термической устойчивостью характеризуется эпоксиэпоксиэфирная смола NPPN-638 (потеря 50% ее массы достигается при 440°C, тогда как у эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 — при 365°C). Установлено, что все применяемые модификаторы и особенно полисилоксан SILRES MSE 100 заметно увеличивают термостойкость эпоксиэпоксиэфира NPPN-638, смещая температуру, соответствующую 50%-ной потере массы, на 200°C в область более высоких температур. Получены композиции на основе эпоксиолигомера ЭД-20, модифицированного полиорганосилоном Phobe 1500N, сшивка которых фенолкаминами Cardolite NC-558 и NC-552 позволяет получать композиты с длительной устойчивостью в интервале температур 350–450°C. Разработаны композиции на основе гибридного связующего SILIKOPON EC:NPPN-631, армированного минеральными порошками, и получены покрытия с термостойкостью в окислительной среде в интервале 700–1000°C, представляющие интерес для применения в авиационной и космической промышленности.

Ключевые слова: эпоксидно-диановые смолы; эпоксиэпоксиэфирные полимеры; кремний-органические модификаторы; отвердители; композиции; термостойкость; потеря массы; покрытия

DOI: 10.31857/S0044461822070052; EDN: DMFLDU

Основная область применения эпоксидных полимеров — связующие для композиционных материалов, преимущественно углепластиков, эксплуатирующихся при повышенных температурах (длительно при 220–280°C) [1]. Одним из перспективных направлений повышения эксплуатационных характеристик эпоксиполимеров является их модификация с использованием кремнийорганических соединений, в частности олигомерных силсесквиоксидов [2]. Исследователи [3, 4] утверждают, что повышенные стойкости к термоокислительной деструкции

в данном случае объясняется образованием инертного слоя SiO₂ на поверхности полимерных систем во время процесса термодеструкции, приводящего к увеличению доли неорганического компонента в составе отвержденных материалов, предотвращающего дальнейшее окисление внутренних участков матрицы. Остаток массы таких модифицированных систем после термоокислительной деструкции заметно выше, чем исходных. Относительно высокой термостойкостью обладают композиции, получаемые с различным сочетанием эпоксидного и фенол-фор-

мальдегидного олигомеров. Некоторые эпоксиэфенольные лаки, например ЭП-5118, отверждаются в производственных условиях при 350–360°C и сохраняют хорошие физико-механические характеристики при непродолжительном выдерживании в условиях более высоких температур (400–450°C). Однако такая термостойкость является недостаточной для применения композитов в военных технологиях и изделиях авиационно-космического назначения.

Цель работы — исследование модифицирования эпоксидных смол путем введения кремнийорганических соединений и сшивки их отвердителями, содержащими аминифенольные группировки); разработка композиций для создания гибридных покрытий с термостойкостью, характерной для материалов, используемых в авиационной и космической технике.

Экспериментальная часть

Для исследования были использованы эпоксидно-диановые ЭД-20, ЭД-22 (ООО «Армпласт»), эпоксиэпоксиэфенольные NPPN-631, NPPN-638, NPES-601, NPES-901 (Nan Ya Plastics Corporation), полисилоксановые и силикон-эпоксидные смолы (табл. 1). В качестве сшивающих агентов (отвердителей) использовали полиэтиленполиамин (ЗАО «ЭНПЦ

ЭПИТАЛ»), феналкамины Cardolite NC-558, NC-552 (Cardolite), латентный отвердитель дициандиамида (ООО «НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»), отвердитель холодного отверждения аддукт полиаминов с кислотами растительных масел (Л-20М, ООО «Суперпласт»), отвердитель горячего отверждения изометилтетрагидрофталевого ангидрида (ООО «ВИТАХИМ»). Модификаторами эпоксиполимеров служили полисилоксановая смола, содержащая метильную и метоксильную группы, марки SILRES MSE 100 с содержанием основного вещества более 98%, фенилметилполисилоксановая смола марки SILIKOPHEN P80/X с содержанием основного вещества 80%, силикон эпоксидная смола марки SILIKOPON EC с содержанием нелетучих веществ около 52% и полиорганосилан TEGO Phobe 1500N, 3-аминопропилтриэтоксисилан (все — Evonik Industries AG).

Термические свойства смол исследовали дериватографическим методом на термическом анализаторе NETZSCH STA 409 (Netzsh) в среде аргона, а композиций на их основе — в среде воздуха при нагревании со скоростью 5 град·мин⁻¹ в интервале температур 20–1000°C. Степень отверждения определяли экстрагированием растворимой части эпоксидного олигомера растворителем ацетоном (ПАО «Казаньоргсинтез») в аппарате Сокслета.

Таблица 1
Характеристики смол

Тип смолы	Внешний вид	Плотность, г·см ⁻³ (25°C)	Эквивалентная масса эпоксидных групп, г·экв ⁻¹	Температура вспышки, °C, не менее	Молекулярная масса	Доля гидроксильных групп, %
ЭД-20 эпоксиэфенольная	Прозрачная жидкость	1.16–1.25	195–205	180	390–430	1.8
ЭД-22 эпоксиэфенольная	Прозрачная жидкость	1.08–1.12	183–195	170	340–360	0.1
NPPN-638 наволачаная	Полутвердая смола	1.16	170–190	250	—	—
NPPN-631 наволачаная	Вязкая жидкость	1.16	167–178	250	—	—
NPES-901 наволачаная	Твердая	—	450–500	200	—	—
NPES-601 наволачаная	Твердая	—	500–600	200	—	—
SILIKOPON EC силикон эпоксидная	Жидкость, содержит нелетучих веществ 52%	—	1960	240	—	—

Примечание. «—» — данные характеристики производителями не приведены.

В проведенных нами экспериментах была осуществлена попытка модифицирования смолы NPPN-638, как наиболее термостойкой, для дальнейшего повышения ее термостойкости. При этом были использованы следующие агенты-модификаторы: метилполисилоксановая смола SILRES MSE 100, фенилметилполисилоксановая смола SILIKOPHEN P 80/X, силикон эпоксидная смола марки SILIKOPON EC. С этой целью были приготовлены составы: К-1 (содержал 100 мас. ч. смолы NPPN-638, 5 мас. ч. отвердителя), К-2 (100 мас. ч. смолы NPPN-638, 10 мас. ч. SILRES MSE 100, 5 мас. ч. отвердителя), К-3 (100 мас. ч. смолы NPPN-638, 10 мас. ч. SILIKOPON EC, 5 мас. ч. отвердителя), К-4 (100 мас. ч. смолы NPPN-638, 10 мас. ч. SILIKOPHEN P 80/X, 5 мас. ч. отвердителя).

Термостойкость покрытий, нанесенных методом полива на пластины размером $100 \times 50 \times 2$ мм из стали марки 08кп (ОАО «Белорусский металлургический завод»), определяли при нагревании на воздухе в муфельной печи при различных температурах и времени выдержки, а теплостойкость покрытий — методом Вика. Покрытие считалось термостойким при заданной температуре, если имело хорошее сцепление с подложкой, не снижало физико-механических показателей более чем на 20% и способно было выполнять теплозащитные функции длительное

время. Твердость образованных покрытий измеряли с использованием маятникового твердомера МТЛ 2124 (ОАО «Точприбор»), адгезию — методом решетчатых надрезов.

Для получения защитного покрытия повышенной термостойкости был разработан базовый состав термозащитной краски: пленкообразователь SILIKOPON EC/NPPN-631, микрослюда фракционная серии «Стандарт» марки МС 05-80 (ЗАО «ГЕОКОМ»), термостойкий пигмент черного цвета № 1.42.1064 (УК АО «Дулевский красочный завод»); суммарное содержание наполнителей в составе композиции — 55–60 мас%. Краску наносили методом полива на пластину из стали и отверждали 12 ч при 255°C .

Обсуждение результатов

Наиболее термостойкой из исследуемых эпоксиполимеров является эпоксиэпоксиэпоксидная смола NPPN-638 (потеря 50% массы достигается при 440°C), тогда как для эпоксидно-диановой смолы ЭД-22 такая же потеря массы происходит при 393°C (рис. 1, табл. 2).

Все применяемые модификаторы и особенно SILRES MSE 100 значительно увеличивают термостойкость эпоксиэпоксиэпоксидного полимера NPPN-638 (рис. 2, табл. 3), поэтому в дальнейшем представлялось целесообразным исследовать возможность

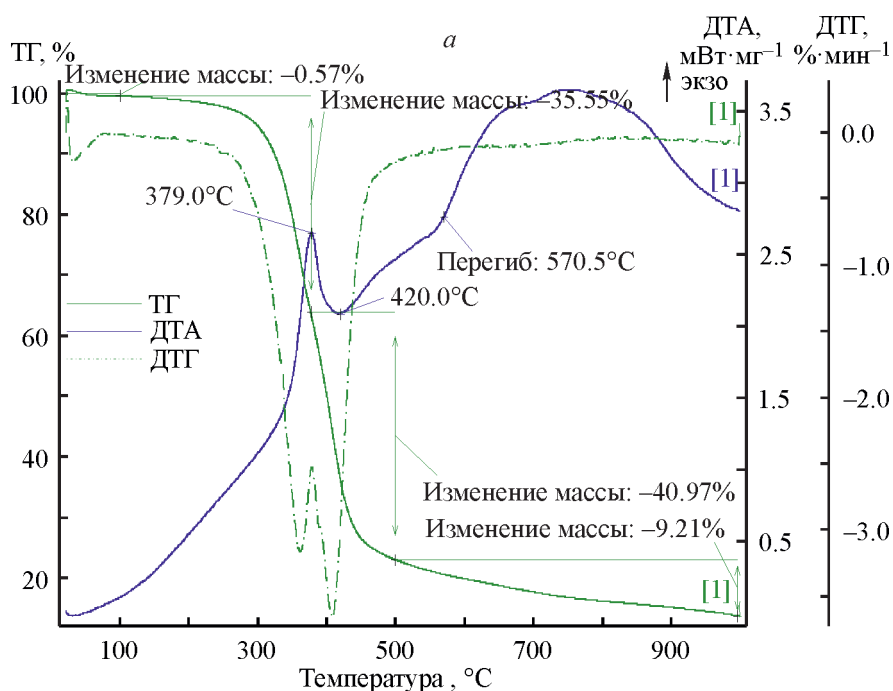


Рис. 1. Дифференциально-термические (ДТА), дифференциально-термогравиметрические (ДТГ) и термогравиметрические (ТГ) кривые эпоксидных смол: эпоксиэпоксиэпоксидных NPPN-631 (а), NPES-901 (б), NPN-638 (в), NPES-601 (г), эпоксидно-диановой ЭД-22 (д).

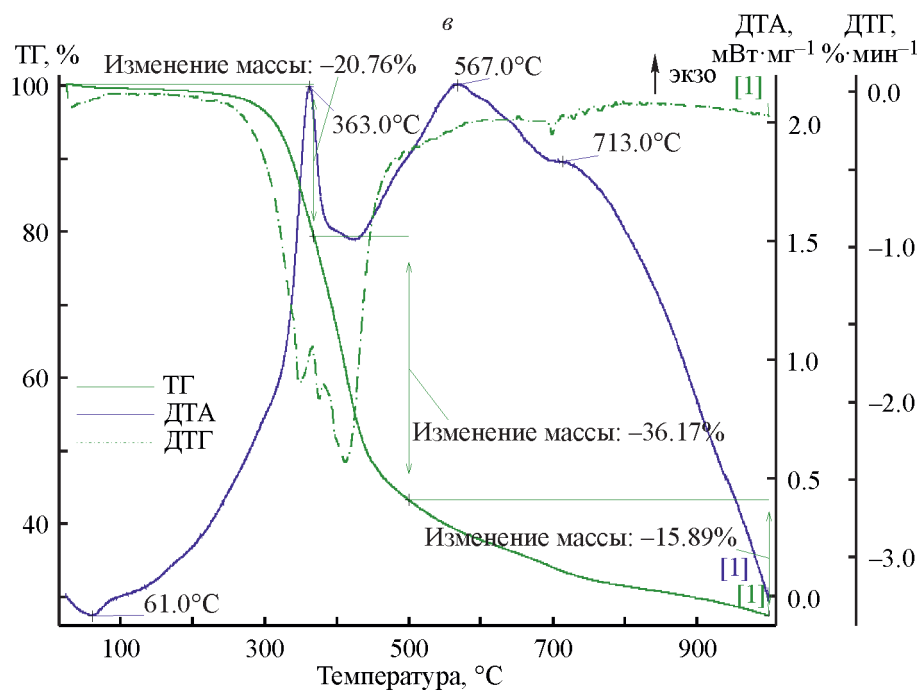
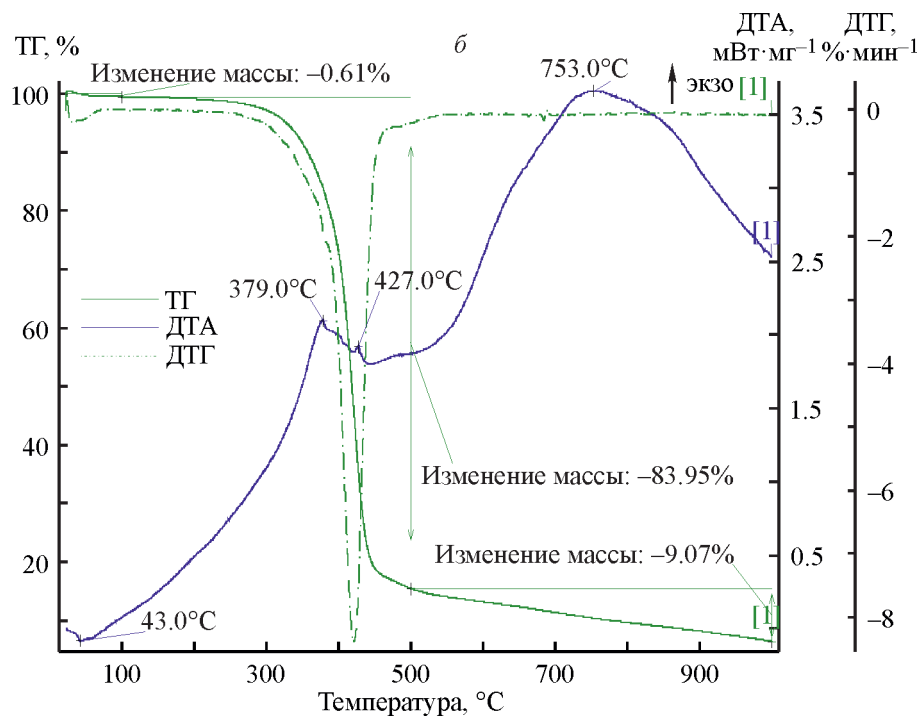


Рис. 1. Продолжение.

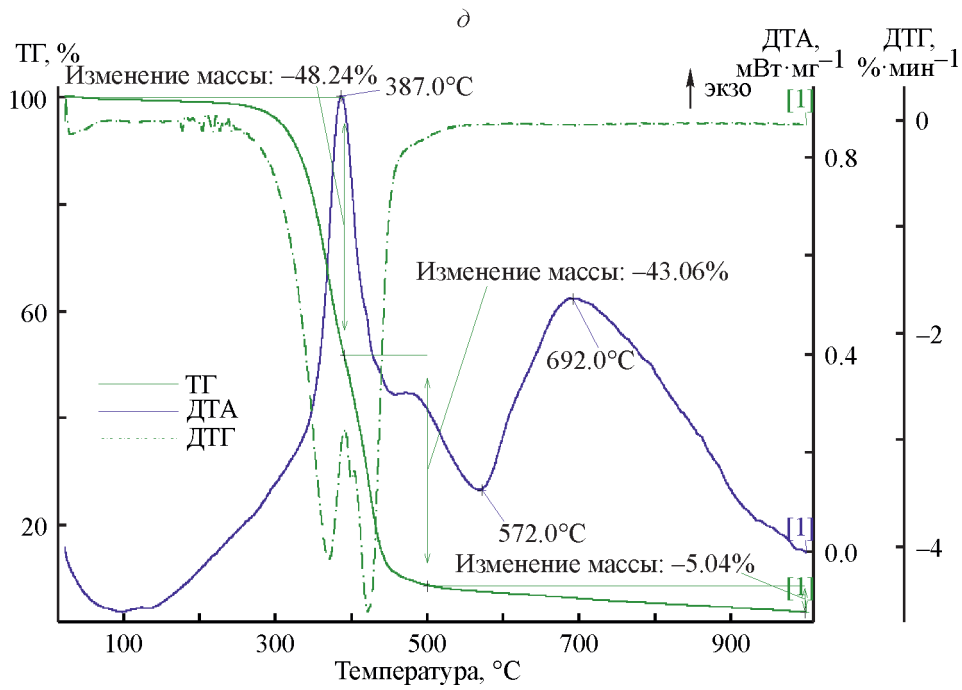
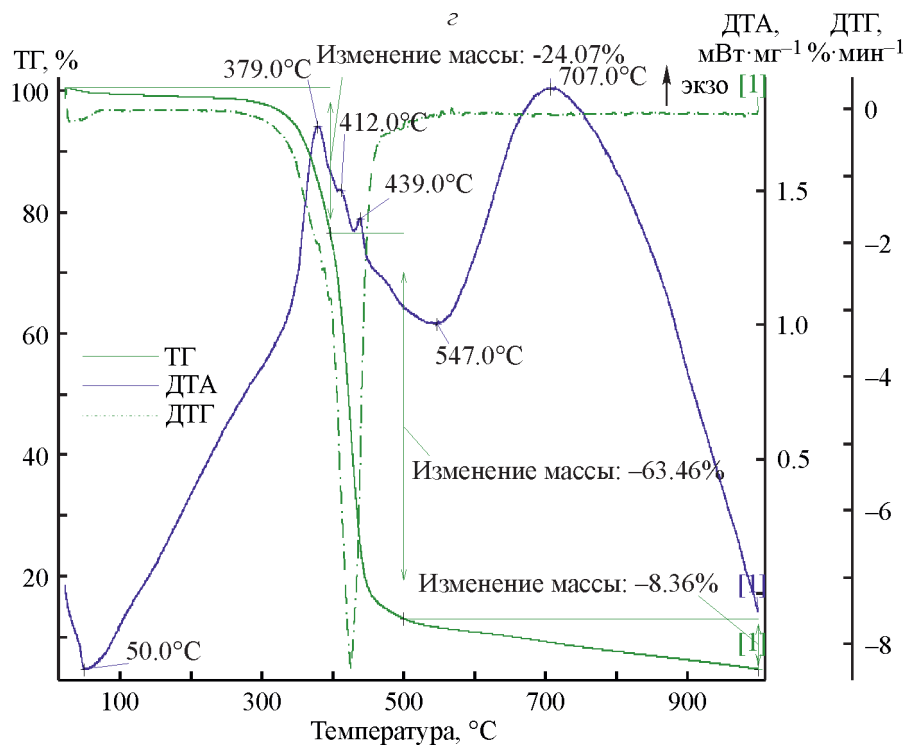


Рис. 1. Продолжение.

Таблица 2
Температурные показатели потери массы эпоксидных смол при их термообработке

Тип смолы	Температура, °С, при которой наблюдаются потери массы			Температура, °С, начала термоокислительной деструкции
	10%	20%	50%	
NPPN-631	321	345	400	379
NPPN-638	335	365	440	367
NPES-901	355	380	419	379
NPES-601	362	390	414	379
ЭД-22	328	352	393	387

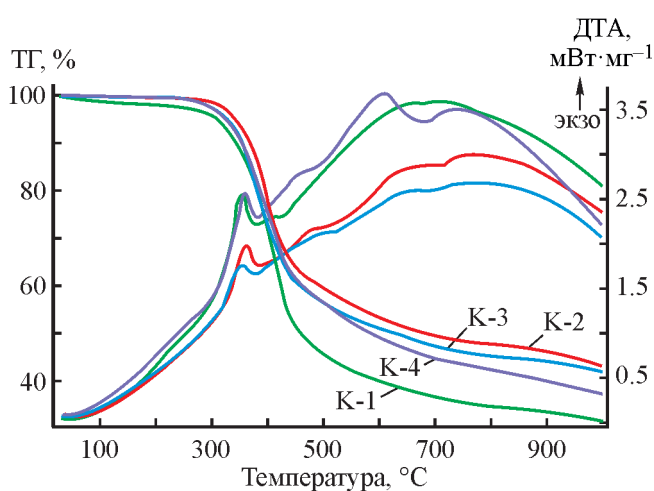


Рис. 2. Дифференциально-термические (ДТА), дифференциально-термогравиметрические (ДТГ) и термогравиметрические (ТГ) кривые композиций К-1 (100 мас. ч. смолы NPPN-638, 5 мас. ч. отвердителя), К-2 (100 мас. ч. смолы NPPN-638, 10 мас. ч. SILRES MSE 100, 5 мас. ч. отвердителя), К-3 (100 мас. ч. смолы NPPN-638, 10 мас. ч. SILIKOPON EC, 5 мас. ч. отвердителя), К-4 (100 мас. ч. смолы NPPN-638, 10 мас. ч. SILIKOPHEN P 80/X, 5 мас. ч. отвердителя).

применения композиции NPPN-638/SILRES MSE 100 при получении высокотемпературных покрытий различного функционального назначения.

Во многих случаях практического применения материалы на основе эпоксидианового олигомера ЭД-20 эксплуатируются при высоких температурах, поэтому требуется дополнительная его модификация с целью повышения термостойкости. Модификацию производили введением в состав ЭД-20 наиболее совместимого с ним полисилоксана Phobe 1500N. Отверждение такой бинарной композиции осуществляли фенолкаминами (рис. 3). На дифференциально-термической кривой олигомера ЭД-20, модифицированного Phobe 1500N, фиксируется эндотермический эффект при 57°C (физическая десорбция паров органической составляющей) и два экзотермических эффекта: с интенсивным максимумом при 400°C и со слабой интенсивностью при 470°C. Оба последних экзоэффекта обусловлены процессом деструкции данной композиции. На кривой ДТА этой же композиции, но отвержденной NC-558 (рис. 3, в), наблюдается эндотермический эффект при 59°C, обусловленный испарением органической составляющей, экзотерми-

Таблица 3
Температурные показатели потери массы эпоксидных смол при термообработке

Композиция	Температура, °С, при которой наблюдаются потери массы			Температура, °С, начала термоокислительной деструкции
	10%	20%	50%	
100 мас. ч. смолы NPPN-638, 5 мас. ч. отвердителя	342	377	457	435
100 мас. ч. смолы NPPN-638, 10 мас. ч. SILRES MSE 100, 5 мас. ч. отвердителя	365	395	673	360
100 мас. ч. смолы NPPN-638, 10 мас. ч. SILIKOPON EC, 5 мас. ч. отвердителя	360	390	600	353
100 мас. ч. смолы NPPN-638, 10 мас. ч. SILIKOPHEN P 80/X, 5 мас. ч. отвердителя	350	385	570	358

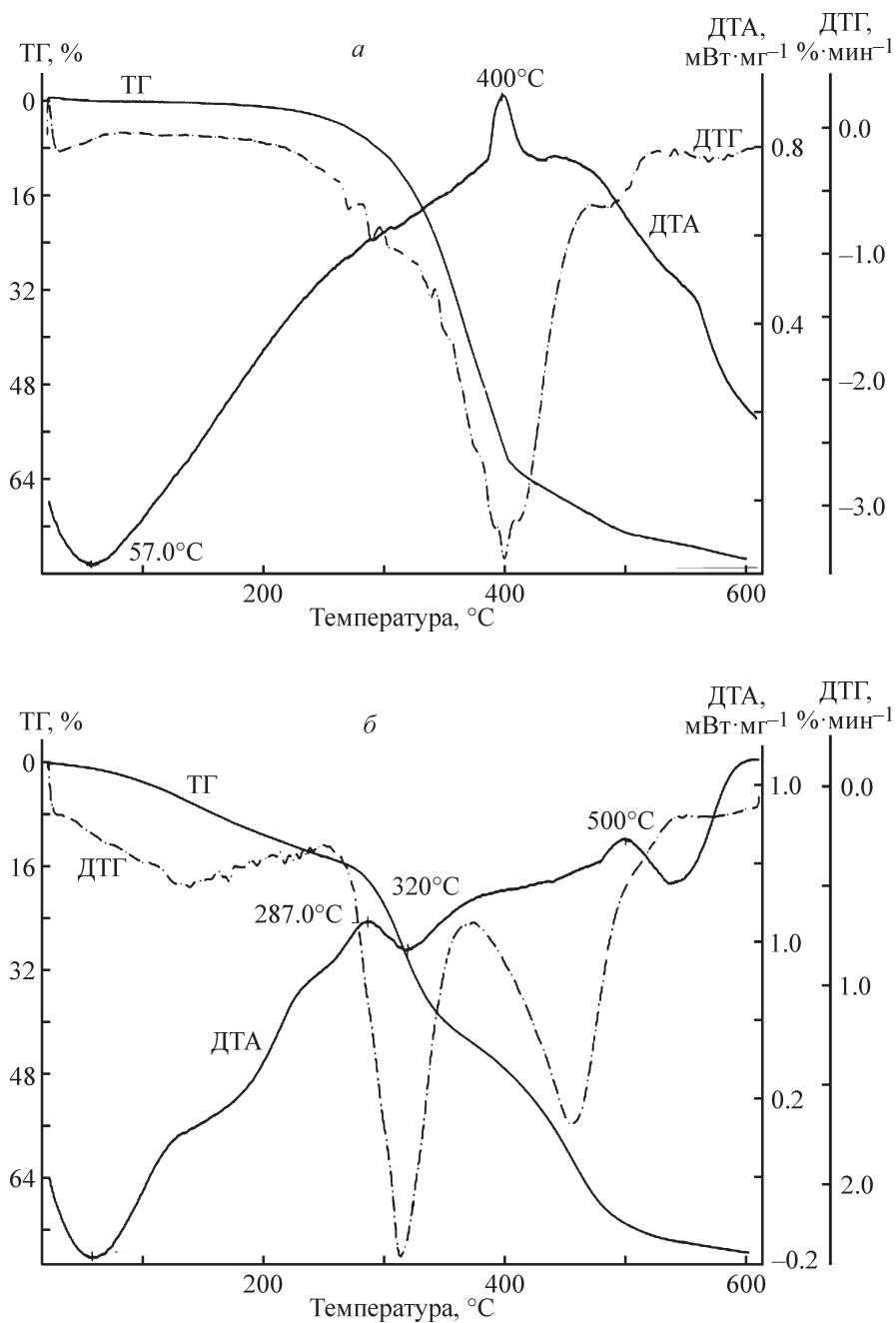


Рис. 3. Дифференциально-термические (ДТА) и термогравиметрические (ТГ) и дифференциально-термогравиметрические кривые композиций образцов смолы ЭД-20, модифицированной полиорганосилоном (а), модифицированной полиорганосилоном и отвержденной NC-558 (б), немодифицированной смолы ЭД-20 (в) и полиорганосилана (г).

Массовое соотношение ЭД-20:Phobe 1500N = 2:1, ЭД-20:NC-558 = 3:1.

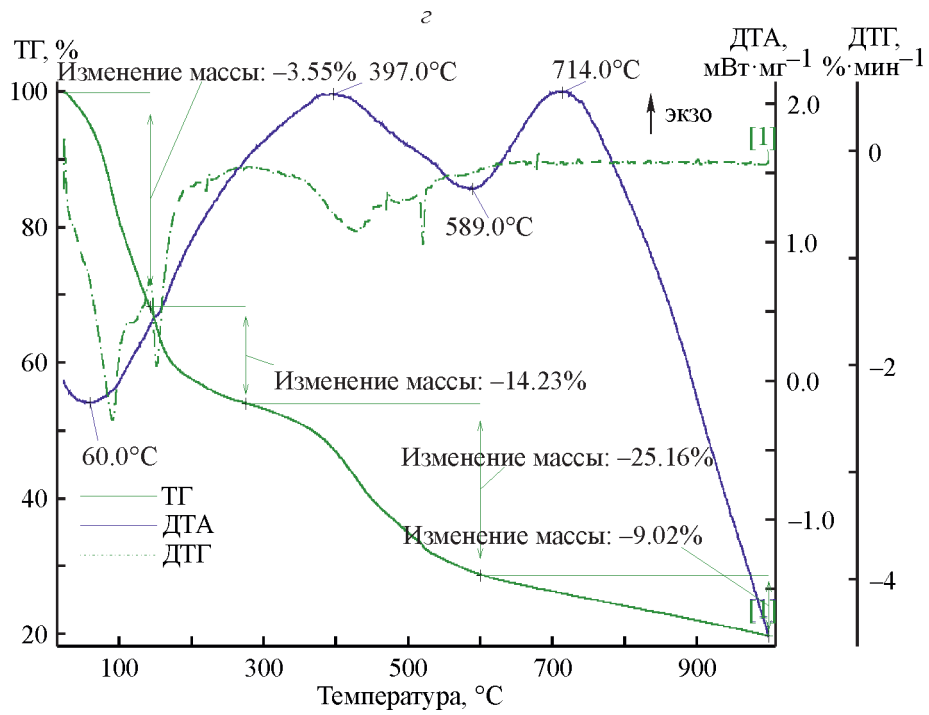
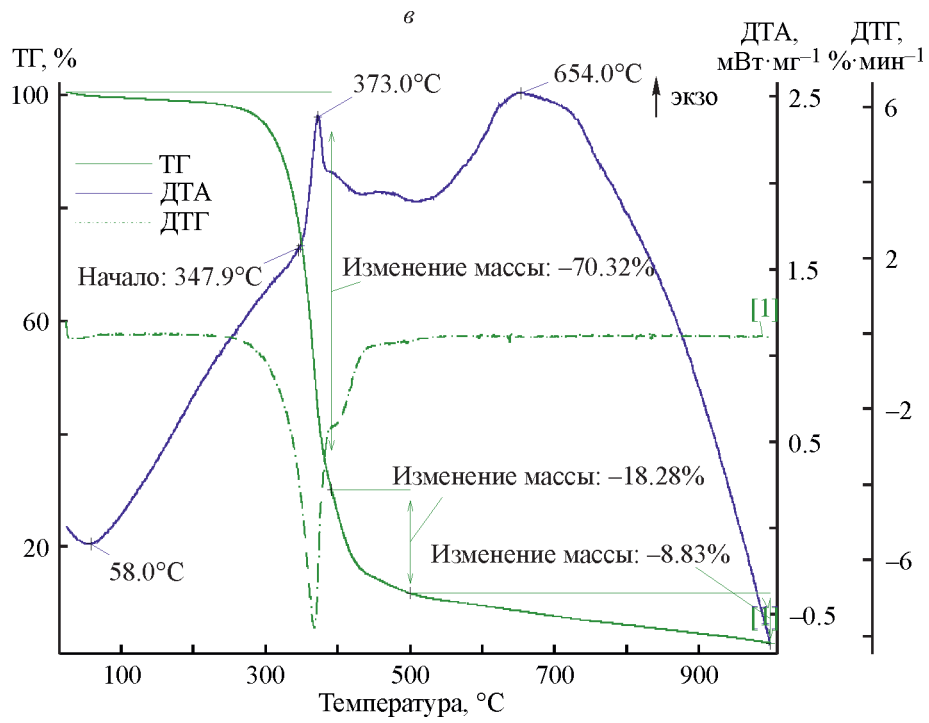


Рис. 3. Продолжение.

ческий максимум в интервале температур 240–290°C, связанный с формированием структурной сетки, вызванный сшивкой макромолекул, и экзотермический эффект при 500°C, свидетельствующий о деструкции образца. Интенсификация потерь массы (рис. 4), связанная с термодеструкцией индивидуального олигомера ЭД-20, начинается при достижении 300°C, а отвержденного агентами NC-558 и NC-562 — при 340 и 360°C соответственно. При более высоких температурах (400–600°C) образец, отвержденный NC-562, теряет массу в меньшей степени (55.0–83%), чем отвержденный NC-558 (62.5–87.5%). Скорость потери массы олигомера ЭД-20, модифицированного полиорганосилоксаном и сшитого агентами NC-558 и NC-562, носит более плавный характер. В интервале температур 100–600°C потеря массы этих образцов заметно меньше (46–72%) по сравнению с отвержденным немодифицированным олигомером.

Модифицирование полиорганосилоксаном и отверждение агентом фенольного типа Phobe 1500N олигомера ЭД-20 способствует заметному увеличению термостойкости и качества формируемых покрытий (табл. 4). Такие покрытия по сравнению с покрытием на основе немодифицированного олигомера и отвержденным, например, полиэтиленполиамином имеют удовлетворительные адгезию и твердость даже после выдержки при температуре 500–550°C.

В качестве сшивающих агентов были также использованы отвердители холодного отверждения Л-20М и горячего отверждения изометилтетрагидрофталевого ангидрида (массовое соотношение смол

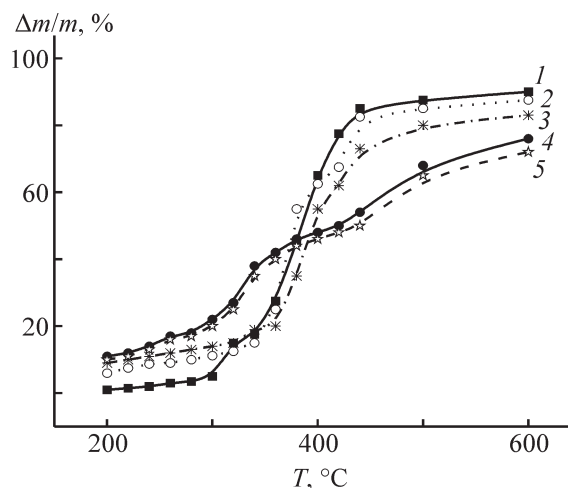


Рис. 4. Зависимость потери массы образцов смол от температуры нагрева.

Образец: 1 — ЭД-20; 2 — ЭД-20, отвержденный NC-558; 3 — ЭД-20, отвержденный NC-562; 4 — ЭД-20, модифицированный полиорганосилоксаном и отвержденный NC-558; 5 — ЭД-20, модифицированный полиорганосилоксаном и отвержденный NC-552.

Массовое отношение ЭД-20:отвердитель = 3:1.

Разработанные композиции на основе ЭД-20 были использованы в качестве покрытий на стальных пластинах (табл. 4).

и отвердителей 3:1). Для сравнения оценивали также термостойкость не требующего отвердителя покрытия, полученного на основе гибридной композиции SILIKOPON EC/NPPN-631 при соотношении масс 4:1 (табл. 5). Наибольшей термостойкостью обладают

Таблица 4
Термостойкость и качество покрытий

Образец	Температура термообработки образцов, °C	Качество покрытия	Твердость, усл. ед.	Адгезия, балл
ЭД-20 + ПЭПА	320	Неудовлетворительное	0.48	3
ЭД-20 + NC-558 или ЭД-20 + NC-562	25	Удовлетворительное	0.62	1
	100	»	0.66	1
	200	»	0.68	1
	400	»	0.62	2
	450	Неудовлетворительное	0.14	4
ЭД-20 + NC-562 + Phobe 1500N	25	Удовлетворительное	0.72	1
	200	»	0.76	1
	300	»	0.67	1
	400	»	0.64	1
	500	»	0.55	2
	600	Неудовлетворительное	0.24	3

Таблица 5

Свойства покрытий на основе эпоксиполимеров, модифицированных агентом фенольного типа после холодного и горячего отверждения

Состав	Степень отверждения, %	Твердость, усл. ед.	Температура 10% потери массы, °С	Температура 50% потери массы, °С	Теплостойкость по методу Вика, °С
ХО-ЭД-20	88.5	0.53	148	420	88
ХО ЭД-22	84.3	0.39	147	425	142
ХО-NPPN-631	84.5	0.51	145	479	180
ГО-ЭД-20	98.5	0.98	262	423	260
ГО-ЭД-22	96.6	0.95	290	414	280
ГО-NPPN-631	94.1	0.89	260	491	290
SILIKOPON EC NPPN-631*		0.65	126	531	292

* Отверждается без отвердителя.

Таблица 6

Свойства термостойкого покрытия на основе гибридного пленкообразователя SILIKOPON EC NPPN-631

Характеристика	Показатель
Адгезия, балл	1
Толщина слоя, мкм	120
Твердость по маятниковому прибору ТМЛ 2124, усл. ед.	0.56
Ударная вязкость, см, не менее	50
Термостойкость (снижение свойств покрытий на 20%), ч:	
при 700°С, не менее	4
при 800°С, не менее	1
при 900°С, не менее	0.5

покрытия, полученные на основе гибридной композиции смол SILIKOPON EC/NPPN-631. Обращает на себя внимание более высокая термо-, теплостойкость и твердость покрытий, сформированных при горячем отверждении, что, по-видимому, можно объяснить более высокой степенью сшивки макромолекул с образованием трехмерной структурной сетки.

Испытания покрытий на основе термозащитной краски с пленкообразующей композицией SILIKOPON EC/NPPN-631 (табл. 6) показали, что покрытие такого типа может осуществлять защиту металлических конструкций от воздействия высоких температур в интервале 800–1000°С.

Выводы

Среди эпоксиполимеров наивысшей термостойкостью характеризуется эпоксиноволачная смола NPPN-638, отвержденная дициандиамидом (потеря

50% массы при 440°С). Все применяемые модификаторы (полисилоксановая смола, содержащая метильную и метоксильную группы, SILRES MSE 100, фенилметилполисилоксановая смола SILIKOPHEN P 80/X, силикон эпоксидная SILIKOPON EC, полиорганосилан Phobe 1500N и 3-аминопропилтриэтоксисилан) значительно увеличивают термостойкость как эпоксиноволачных, так и эпоксидиановых смол.

Введение фенольных групп в состав модифицированного полиорганосиланом Phobe 1500N эпоксидианового олигомера ЭД-20 в результате химической сшивки агентами фенольного типа способствует повышению термостойкости и обеспечивает плавную потерю массы, что важно для выполнения им функций абляционного матричного элемента. На основе данной композиции были сформированы покрытия толщиной 100–120 мкм на стальных пластинах марки 08кп с прогнозным показателем высшей границы термостойкости — 500°С.

Покрyтия на основе композиций холодного отверждения, содержащих смолы ЭД-20, ЭД-22, NPPN-631, модифицированные 3-аминопропилтриэтоксисиланом (отвердитель — аддукт полиаминов с кислотами растительных масел), а также горячего отверждения, включающие те же смолы, модифицированные 3-аминопропилтриэтоксисиланом (отвердитель — изометилтетрагидрофталевоый ангидрид), имеют более высокую термостойкость в сравнении с отвержденными немодифицированными смолами. Установлено, что горячее отверждение (120°C) обеспечивает не только повышенные термо- и теплостокость, но и в 2 раза повышает их твердость (0.94–0.98 усл. ед.).

На основе гибридного связующего SILIKOPON EC/NPPN-631 разработана лакокрасочная композиция и получены покpытия для защиты металлических конструкций с термостойкостью в окислительной среде в интервале температур 700–1000°C.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы научных исследований 2016–2020 гг. «Химические технологии и материалы» (проект 1.06, № г. р. 20210112).

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Кошевар Василий Дмитриевич, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6224-9915>

Список литературы

- [1] Клебанов М. С. Эпоксидные смолы для полимерных материалов с повышенной теплостокостью // Пласт. массы. 2020. № 3–4. С. 60–63. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-3-4-60-63>
- [2] Аюова Т. А., Осиучик В. С., Олихова Ю. В., Иванов Г. А. Модификация эпоксидных связующих олигомерными силсесквиоксанами // Пласт. массы. 2013. № 7. С. 6–8.
- [3] Su C. Preparation, characterization and thermal properties of organic-inorganic composites involving epoxy and polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) // J. Polym. Res. 2010. N 17. P. 673–681. <https://doi.org/10.1007/s10965-009-9355-y>
- [4] Zhang Z., Liang G., Wang X. The effect of POSS on the thermal properties of // Polym. Bull. 2007. N 58. P. 1013–1020. <https://doi.org/10.1007/s00289-007-0732-6>