

СТРУКТУРА
И СВОЙСТВА

УДК 541.64:547.241

**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ
КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ НИЗКОВЯЗКИХ
ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИДНО-РЕЗОРЦИНОВЫХ СМОЛ**

© 2020 г. И. С. Сиротин^{a,*}, И. А. Сарычев^{a,b}, И. В. Терехов^b, М. А. Хасков^b,
С. Н. Филатов^a, В. В. Киреев^a

^a Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

^b Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов
105005 Москва, ул. Радио, 17, Россия

*e-mail: isirotin@muctr.ru

Поступила в редакцию 18.12.2019 г.

После доработки 06.03.2020 г.

Принята к публикации 25.03.2020 г.

Исследованы физико-механические и реологические характеристики модифицированных эпокси-фосфазеном связующих на основе эпоксидно-резорциновой смолы и отвердителей изофорондиамин и диаминодифенилсульфона. Показано, что введение эпоксифосфазена в эпоксидную смолу способствует сохранению на приемлемом уровне технологических характеристик связующего и росту на 40% механической прочности и жесткости отвержденных композиций с высокой термостойкостью.

DOI: 10.31857/S2308113920040105

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время эпоксидные смолы уверенно заняли место основного и широко используемого класса олигомеров для пропитки наполнителей, изготовления клеев, покрытий, герметизирующих и заливочных составов [1].

На протяжении последних десятилетий появилось огромное количество исследований по разработке эпоксидных композиций, несмотря на это поиск новых подходов по модификации свойств эпоксидных связующих с целью улучшения их технологичности и повышения комплекса свойств полимерных композиционных материалов на их основе постоянно продолжается [1–3].

Эпоксидные связующие, содержащие в составе олигомерных молекул гетероциклические элементоорганические фрагменты, обладают высокими эксплуатационными характеристиками. В данном качестве могут выступать полифункциональные органоциклофосфазены.

Ранее был разработан простой и технологичный одностадийный метод синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров на основе бисфенола А [4–6]. Такие олигомеры показали себя эффективными модификаторами промышленных эпоксидных связующих [7]. Однако относительно высокая вязкость расплавов фосфазенсо-

держащих эпоксидных олигомеров значительно усложняет их переработку. Поэтому недавно был предложен метод одностадийного синтеза низковязких фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров на основе резорцина [8].

Целью настоящей работы является оценка свойств эпоксидных связующих, модифицированных резорциновыми эпоксифосфазенами, и сопоставление эффективности последних с диановыми эпоксифосфазенами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

Отвердителями служили 4,4'-диаминодифенилсульфон (ДДС) – продукт марки “Aradur 976-1” с содержанием основного вещества 99% (“Huntsman”); изофорондиамин (ИФДА) – продукт марки “Vestamine” с содержанием основного вещества 99.7% (“Evonic”).

Использовали диглицидиловый эфир резорцина (ДГЭР) – эпоксидный олигомер марки “УП-637” с содержанием эпоксидных групп 34.5% (“Дорос”).

Фосфазенсодержащие резорциновые эпоксидные олигомеры (ФРЭО) получали на основе гексахлорциклотрифосфазена по методике [8]

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование свойств ФРЭО выполняли на олигомерах, полученных при соотношении ГХФ : резорцин = 1 : 16. Такие олигомеры обладают оптимальными вязкостью, эпоксидным числом и содержанием эпоксифосфазеновой фракции [8]. Для изучения влияния количества эпоксифосфазеновой фракции на физико-механические свойства в качестве системы сравнения использовали эпоксидную смолу марки “УП-637”, являющуюся промышленным аналогом ФРЭО. Исследовали также влияние содержания ФРЭО в композициях с “УП-637”, где фосфазенсодержащая смола выступает в качестве модификатора (табл. 1).

Реологические свойства композиции с отвердителем ИФДА приведены на рис. 1 (цифры у кривых рисунков соответствуют номерам композиций в таблицах). Видно, что значения динамической вязкости, а также скорость ее нарастания напрямую зависят от количества ФРЭО в системе. Высокая скорость нарастания вязкости, по всей видимости, обусловлена наличием в системе полифункциональных фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров, значительно ускоряющих рост числа поперечных сшивок. Так, для композиций с ИФДА оптимально использовать ФРЭО в качестве модификатора ввиду очень быстрого нарастания вязкости системы с чистым ФРЭО.

Система на основе чистой смолы марки “УП-637” (рис. 1, композиция 1) обладает значительно меньшими вязкостью и скоростью ее нарастания, что обусловлено как меньшей молекулярной массой “УП-637” в сравнении с ФРЭО, так и отсутствием полифункциональных эпоксидных соединений в составе первой. Тем не менее показатели вязкости ФРЭО в десятки раз ниже, чем у ранее синтезированного фосфазенсодержащего эпоксидного олигомера на основе бисфенола А (ФЭО) при одинаковом содержании фосфазенового компонента (30 мас. %), и сопоставимы с промышленной эпоксидной смолой марки “ЭД-20” или ее известным аналогом “DER-331” (“DowChemical”) [9]:

T, °C	20	40	50	60	70
Вязкость, Па·с					
“DER-331”	5.83	0.86	0.32	0.13	0.06
ФЭО	—	130	25	6	2
ФРЭО	2.43	1.94	0.66	0.29	0.15

На рис. 2 видно, что композиция с чистой смолой ФРЭО обладает высокой начальной вязкостью, в сравнении с композициями, где ФРЭО выступает в качестве модификатора, вместе с тем, при температуре 100°C показатель вязкости находится на одном уровне с модифицированными системами на основе смолы “УП-637” и чистым олигомером “УП-637”.

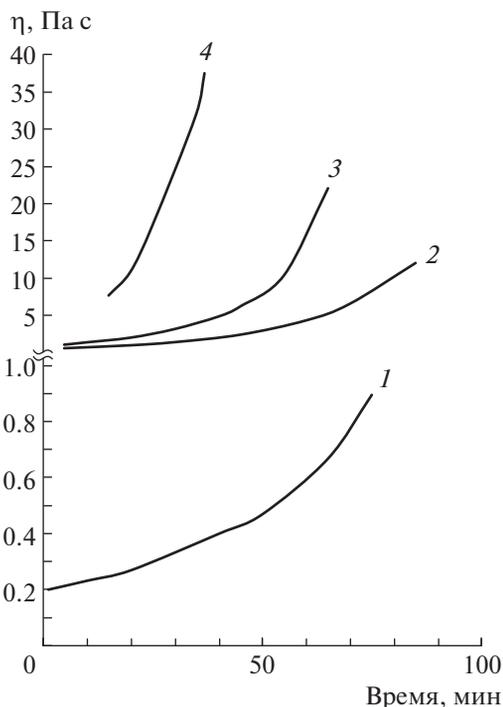


Рис. 1. Изменение динамической вязкости композиций 1–4 с отвердителем ИФДА в процессе выдержки при 25°C. Здесь и на рис. 2 и 3 цифры у кривых соответствуют номерам композиций в таблицах.

При использовании в качестве отвердителя ДДС, можно наблюдать аналогичные зависимости вязкости композиций 5–8 от температуры (рис. 3а).

Значения вязкости композиций 5–8 при изотермической выдержке в течение 120 мин при 100°C (рис. 3б) позволяют считать возможной их переработку методами RTM и VARTM. Однако для системы с максимальным содержанием фосфазенового компонента нарастание вязкости происходит в ~5 раз быстрее, что следует учитывать при переработке.

Процессы отверждения композиций были исследованы методом ДСК в режиме динамического нагревания:

Композиция	1	4	5	6	7	8
Тепловой эффект реакции, Дж/г	682	520	607	526	458	415
T _{тепл.эфф.} , °C						
начало	72	51	170	167	167	156
максимум	99	85	208	207	208	208
завершение	162	168	255	256	253	254

Как видно, при переходе от чистой смолы “УП-637” к ФРЭО с отвердителем изофорондиамином наблюдается понижение температуры начала отверждения с одновременным уменьшени-

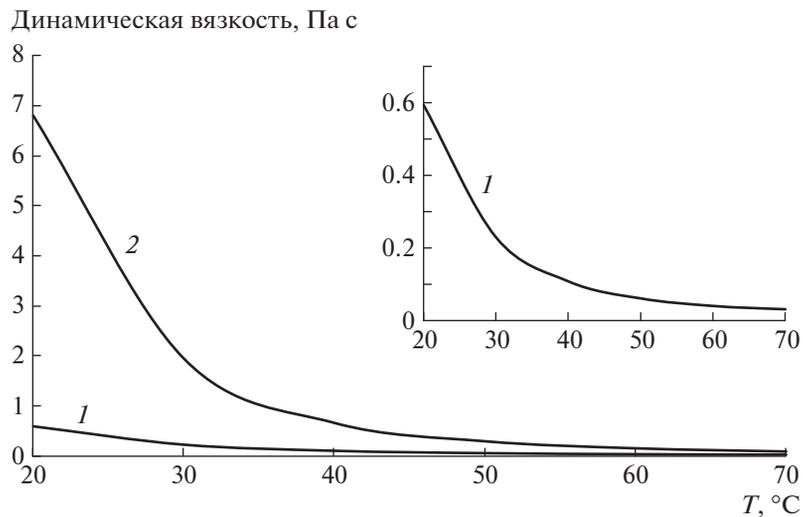


Рис. 2. Температурная зависимость динамической вязкости исходных смол “УП-637” (1; на вставке показан увеличенный фрагмент) и ФРЭО (2).

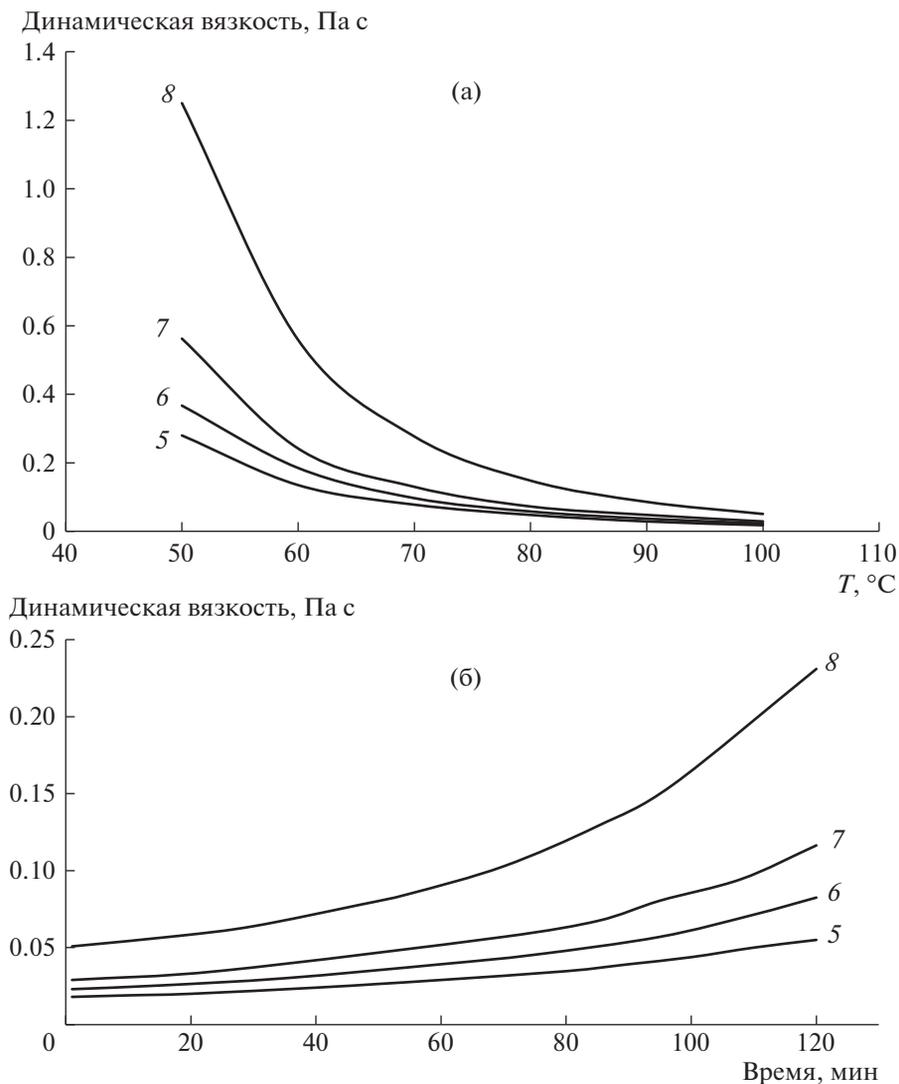


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости фосфазенсодержащих композиций 5–8 с отвердителем ДДС от температуры (а) и ее изменение в процессе нагревания при 100°C (б).

Таблица 2. Свойства композиций на основе ФРЭО, отвержденных ИФДА и ДДС

Композиция	Разрушающее напряжение/модуль упругости при изгибе (МПа/ГПа)	T_c^* , °С	Начало потери массы**, °С	Выход кокса при 450°С**, %
Отвердитель ИФДА				
1	160/3.0	133/98	335	27.4
2	168/3.4	131/99	318	34.5
3	171/3.6	129/99	313	36.9
4	135/3.6	128/74	300	44.5
Отвердитель ДДС				
5	93/–	170/113	344	47.2
6	130/–	171/114	331	60.6
7	115/–	180/115	323	65.2
8	105/–	181/117	317	68.7

*По данным ДМА: значения в знаменателе – после 24 ч кипячения в воде.

**По результатам ТГА-анализа отвержденных композиций при нагревании в атмосфере азота со скоростью 20 град/мин.

ем теплового эффекта реакции. Это связано, вероятно, с небольшим каталитическим эффектом циклотрифосфазеновых колец. Понижение теплового эффекта отверждения происходит, видимо, за счет меньшего количества эпоксидных групп в смоле ФРЭО.

Аналогичная картина прослеживается для всех рассмотренных систем с отвердителем ДДС, однако начальная, пиковая и конечная температура отверждения практически не зависит от содержания эпокси фосфазена.

Результаты ТГА-анализа композиций с отвердителями ИФДА и ДДС (табл. 2) свидетельствуют о том, что с увеличением доли ФРЭО в композициях повышается значение остаточной массы при 450°С.

Понижение начальной температуры разложения, по всей видимости, связано с наличием в смоле ФРЭО олигомеров с термически нестойкими 2-гидроксипропиленовыми мостиками, которые определяют начало деструкции полимера [8].

Свойства отвержденных композиций на основе различных отвердителей были оценены по результатам испытаний на изгиб и по теплостойкости полимерной матрицы.

Прочность на изгиб композиций с ИФДА (табл. 2) возрастает с увеличением содержания ФРЭО, достигая предельных значений при максимальном содержании последнего. Композиция с чистой смолой ФРЭО показывает пониженную на 15% прочность на изгиб с ростом модуля упругости на 20% по сравнению с чистой смолой “УП-637”. Теплостойкость всех систем с отвердителем ИФДА находится на уровне 130°С, а после ускоренного тепловлажностного старения температура стеклования снижается на ~30°С и лишь для системы на чистой смоле ФРЭО падает

на 54°С, что может быть связано с образованием в присутствии большого количества эпокси фосфазена более рыхлой полимерной сетки с размерами пустот, достаточными для проникновения влаги, и вызываемым пластифицирующим эффектом, а также с повышенным содержанием гидроксильных групп в этой смоле [8].

Прочностные характеристики композиций на основе отвердителя ДДС демонстрируют другое поведение. Композиция 5, не содержащая эпокси фосфазена, характеризуется самым низким значением прочности на изгиб, а максимальная прочность полимерной матрицы достигается у композиции 6 (содержание фосфазенового компонента в связующем 5.4 мас. %) и с дальнейшим ростом содержания ФРЭО уменьшается, сохраняя при этом показатели выше немодифицированной системы. Значения температуры стеклования отвержденных композиций как до, так и после тепловлажностного старения при увеличении содержания эпокси фосфазена незначительно возрастают.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о перспективности использования фосфазенсодержащей эпоксиодно-резорциновой смолы в качестве модификатора связующих, в частности, на основе эпоксиодно-резорциновой смолы марки “УП-637”, с целью увеличения механической прочности и жесткости полимерных композиций и сохранения ее теплостойкости.

Данные, полученные при использовании отвердителя диаминодифенилсульфона, достаточно хорошо согласуются со свойствами эпок-

сифосфазенсодержащих композиций на основе диановых фосфазенсодержащих эпоксидных смол [7, 10], подтверждая выявленную ранее тенденцию о том, что при небольшом содержании эпоксифосфазена (2–5%) в композиции наблюдается комплексное увеличение на 30–50% физико-механических характеристик относительно немодифицированной системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках соглашения № 05.604.21.0231. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI60419X0231.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Biron M.* Thermosets and Composites: Material Selection, Applications, Manufacturing and Cost Analysis. Amsterdam: Elsevier, 2013.
2. *Dodiuk H., Goodman S.H.* Handbook of Thermoset Plastics. Norwich: William Andrew, 2013.
3. *Parameswaranpillai J., Hameed N., Pionteck J., Woo M.E.* Handbook of Epoxy Blends. New York: Springer Int. Publ., 2017.
4. *Sirotin I.S.* Pat. 2639708 Russia. 2017.
5. *Sirotin I.S., Bilichenko Yu.V., Kireev V.V., Prudskov B.M., Borisov R.S.* // Polymer Science B. 2014. V. 56. № 4. P. 471.
6. *Brigadnov K.A., Bilichenko Yu.V., Polyakov V.A., Borisov R.S., Gusev K.I., Rudakova T.A., Filatov S.N., Kireev V.V.* // Polymer Science B. 2016. V. 58. № 5. P. 549.
7. *Onuchin D.V., Sirotin I.S., Sarychev I.A., Bornosuz N.V., Kireev V.V., Gorbunova I.Yu., Gorbatkina Yu.A.* // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 3. P. 286.
8. *Sarychev I.A., Sirotin I.S., Borisov R.S., Mu J., Sokol'skaya I.B., Filatov S.N., Bilichenko Yu.V., Kireev V.V.* // Polymers. 2019. V. 11. № 4. P. 614.
9. *Kireev V.V., Bilichenko Yu.V., Borisov R.S., Mu J., Kuznetsov D.A., Eroshenko A.V., Filatov S.N., Sirotin I.S.* // Polymers. 2019. V. 11. № 12. P. 1914.
10. *Онучин Д.В.* Реологические и физико-механические свойства фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров. М.: ПХТУ им. Менделеева, 2018.