

УДК 678.686.073

ОТВЕРЖДЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ ПОЛИАМОМ БС-5

М.С.Федосеев, Л.Ф.Державинская, А.В. Кочергин

Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучена кинетика реакций отверждения эпоксидных смол ЭД-22, УП-643, ЭД-БМ Полиамом БС-5 – продуктом взаимодействия анилина с формальдегидом. Составлены кинетические уравнения реакций отверждения. Установлена высокая реакционная способность Полиама БС-5 как отвердителя. Определены термомеханические и физико-механические свойства отвержденных по установленным режимам и рецептурам полимеров. Показано влияние смолы на свойства полимеров.

***Ключевые слова:** эпоксидные смолы и аминные отвердители, реакционная способность, термомеханический анализ, физико-механические характеристики.*

DOI: 10.26456/vtchem13

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе эпоксидных смол и различных отвердителей занимают в полимерной химии исключительное место в связи с их уникальными свойствами. Они незаменимы в электронной и радио-промышленности, строительстве и на транспорте, авиа- и автомобилестроении, ракетной и космической технике, конструировании и в быту [1]. Ароматические диамины, применяемые для отверждения эпоксидных смол (μ -фенилендиамин, 4,4–диаминодифенилметан, 3,3–дихлор–4,4–диаминодифенилметан, 4,4–диаминодифенилсульфон, 2,6 – диаминопиридин) представляют собой твердые вещества. При работе с ними возникает целый ряд технологических трудностей, которые связаны с необходимостью их предварительного плавления, а также совмещения с эпоксидными смолами при повышенной температуре, что приводит к снижению жизнеспособности композиций.

Получившие в последние годы распространение методы химической и структурной модификации эпоксидных смол и отвердителей позволяют в широких пределах регулировать технологические, физико-механические и адгезионные свойства эпоксидных композиций и полимеров на их основе. Например, использование эвтектических смесей ароматических диаминов, выпускаемых зарубежными фирмами «Хисол», «Циба – Гейги», «Онироял», отечественным научно-производственным предприятием ЗАО «Химэкс Лимитед» в качестве отвердителей эпоксидных связующих [2–5] позволяет устранять ряд технологических проблем и создавать ПКМ с улучшенными характеристиками.

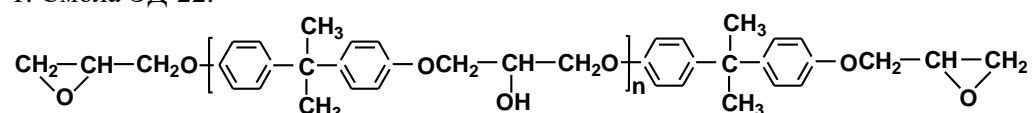
Авторы работ [6–8] изучали отверждение эпоксидных смол «Бензоамом АБА» и «Бензамином-Н» – продуктами конденсации анилина с формальдегидом, содержащими в своём составе дополнительно ароматические амины различного строения. По полученным данным авторы отнесли такие смеси к эффективным отвердителям, позволяющим улучшать физико-механические, электрические и адгезионные свойства эпоксидных композиций.

На предприятии «НИИХИМПОЛИМЕР» освоено производство новых модифицированных отвердителей эпоксидных смол холодного отверждения – Полиамов БС-3, БС-5, БС-10, содержащих каталитические добавки. В отличие от известных отвердителей диэтилететрамина (ДЭТА) и тетраэтилететрамина (ТЭТА) они менее токсичны, имеют низкую летучесть, не растворимы в воде. Жизнеспособность эпоксидных композиций с Полиамами составляет от 20 до 60 мин. Целью настоящей работы является изучение кинетики отверждения различных по функциональности эпоксидных смол Полиамом БС-5, определение термомеханических и физико-механических характеристик отвержденных полимеров.

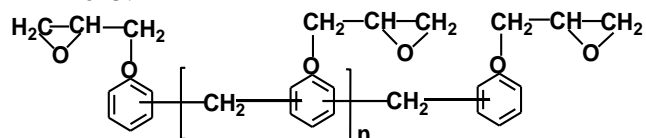
Объекты и методы исследования

В работе использованы эпоксидные смолы различной функциональности: двухфункциональная смола эпоксидная диановая ЭД-22 ГОСТ 105587-84, содержание эпоксидных групп – 23,0%, динамическая вязкость при 25 °С – 9,8Па·с; трехфункциональная эпоксидная смола УП-643 ТУ 2225-605-11131395-2003, содержание эпоксидных групп – 23,4%, динамическая вязкость при 50°С – 55Па·с; модифицированная бис-(4-малеимидофенил)метаном двухфункциональная эпоксидная смола ЭД-БМ ТУ 2225-506-04872-688-2010, содержание эпоксидных групп 19,15%, динамическая вязкость при 40 °С 6,4Па·с. Отвердитель эпоксидных смол Полиам БС-5 ТУ 2494-507-04872688-2011, кислотное число 21 мг КОН/г, массовая доля аминогрупп 12,2%. Динамическая вязкость при 25 °С 5,3Па·с. Формулы объектов исследования:

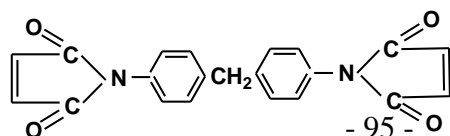
1. Смола ЭД-22:



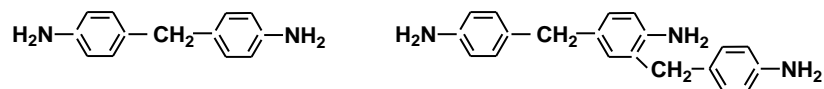
2. Смола УП-643:



3. Модификатор бис-(4-малеимидофенил)метан:



4. Отвердитель Полиам БС-5 смесь продуктов с добавкой салициловой кислоты:



Кинетику отверждения эпоксидных смол Полиамом БС-5 изучали методом ДСК на калориметре ДСК-111 французской фирмы SETERAM. Реакционную смесь массой 60 – 175 мг в открытых керамических тиглях помещали в измерительную часть канала калориметра, во второй канал помещали тигель с эталоном Al_2O_3 . Испытание проводили в динамическом режиме со скоростью нагрева 5 градусов в минуту в диапазоне температур от 20 ° до 250 °С и в изотермическом режиме при температурах 40 ° - 80 °С.

Реологические свойства составов связующих и жизнеспособность t^* (индукционный эффект) после смешения оценивали по изменению вязкости на ротационном вискозиметре « Rheotest-2» (Германия) с узлом конус – плита при постоянной скорости сдвига 180с^{-1} при температуре $25\pm 0,5$ °С. За величину жизнеспособности было принято время достижения условной вязкости $50\text{Па}\cdot\text{с}$, допускающее возможность переработки состава по существующим технологиям.

Для исследования вязкоупругих свойств полимерных материалов был использован прибор динамического механического анализа Netzsch DMA 242С, который в широком температурном и частотном диапазоне позволяет определить динамический модуль упругости и модуль потерь. Часто для характеристики материала используют тангенс угла механических потерь, который равняется отношению между модулем потерь и модулем упругости. В качестве вида нагружения образца использовался трехточечный изгиб. Образцы были изготовлены в форме балки с характерными размерами $40\times 10\times 4$ мм. При проведении эксперимента на образец воздействовала гармоническая нагрузка с частотой 0.5 Гц. В ходе эксперимента осуществлялся нагрев образца от комнатной температуры с постоянной скоростью нагрева 0,7 К/мин до температур, соответствующих переходу в стеклообразное состояние.

Физико-механические характеристики отвержденных полимеров (прочность σ , модуль упругости, относительную критическую деформацию ϵ) определяли на разрыв на разрывной машине Instron 3565 (Великобритания) при температуре 25 °С при скорости 100 мм/мин.

Ударную вязкость полимеров определяли на копре КМ-04 при 25 °С со скоростью удара 2,9 м/с.

Исследования термических свойств полимеров проводили на калориметре TGA/DSC 1 фирмы METTLER-TOLEDO (Швейцария). Программированный нагрев образцов осуществляли со скоростью 10 град/мин до температуры 1000 °С в воздушной среде.

Обсуждение результатов

На термограммах взаимодействия эпоксидных смол с отвердителем Полиамом в динамическом режиме фиксировалась температура максимума

тепловыделения T_{\max} , мощность тепловыделения в образце $dQ/d\tau$ от времени (τ). Тепловые эффекты, рассчитанные по площади пиков, приведены в табл. 1. Кинетические параметры процессов полимеризации смол рассчитывались исходя из уравнения, описывающего химический процесс:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K_0 e^{-E/RT} \cdot f(\alpha),$$

где $d\alpha/d\tau$ – скорость реакции, c^{-1} ;

α – степень завершенности;

τ – время, с;

K_0 – предэкспоненциальный фактор, c^{-1} ;

E/R – температурный коэффициент, К;

E – энергия активации, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная – 8,3144 Дж/(К·моль);

T – температура, К;

$f(\alpha)$ – функция от степени завершенности.

Температурный коэффициент E/R рассчитывался из соотношения

$$-E/R = \frac{d \ln \frac{d\alpha}{d\tau} \max}{d \frac{1}{T_{\text{изот}}}},$$

где $T_{\text{изот}}$ – температуры изотермических опытов, К;

$\frac{d\alpha}{d\tau} \max$ – максимальные значения скоростей реакции. $\frac{d\alpha}{d\tau} \max$ можно заменить высотой пика H_{\max} , приведенной к единице массы (1 мг) испытанных образцов.

График $\ln H_{\max 1\text{мг}} = f(\frac{1}{T_{\text{изот}}})$ приведен на рис. 1. По наклону прямой рассчитаны температурные коэффициенты $E/R = 7685,8 \text{ K}^{-1}$ (табл. 1).

Таблица 1

Кинетические параметры процесса отверждения эпоксидных смол отвердителем Полиамом БС-5

Эпоксидная смола	Тепловой эффект Q , Дж/г	T_{\max} , °C	Температурный коэффициент E/R , K^{-1}
ЭД-22	332	95	7129,37
УП-643	262	91	6794,85
ЭА-БК	278	99	6171,97

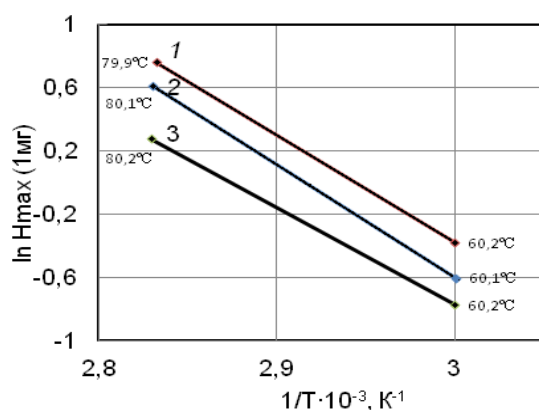


Рис. 1. Зависимость максимальной высоты пика от обратной температуры для композиций с использованием Полиам БС-5 для смол: 1 – УП-643; 2 – ЭД-22; 3 – ЭД-БМ,

K_0 рассчитывается из опытных данных с учетом найденных E/R и $f(\alpha)$

$$K_0 = \frac{d\alpha/d\tau}{e^{-E/RT} \cdot f(\alpha)}$$

Кинетические уравнения процесса полимеризации эпоксидных смол отвердителем Полиамом имеют вид:

Смола ЭД-22: $\frac{d\alpha}{d\tau} = 1,217101 \cdot 10^6 \cdot e^{-7129,37/T} (1-\alpha)^{1,14}, \text{ c}^{-1};$

Смола УП-643: $\frac{d\alpha}{d\tau} = 8,276129 \cdot 10^5 \cdot e^{-6794,85/T} (1-\alpha)^{1,19}, \text{ c}^{-1};$

Смола ЭД-БМ: $\frac{d\alpha}{d\tau} = 6,191111 \cdot 10^4 \cdot e^{-6171,97/T} (1-\alpha)^{1,3}, \text{ c}^{-1}.$

С помощью этих уравнений можно рассчитать скорость процесса ($d\alpha/d\tau$) и степень завершенности (α) от времени для любой температуры. Для температур 40 °, 60 ° и 80 °С приведены графики зависимости $\alpha = f(\tau)$ (рис. 2 – 4), которые показывают зависимость скорости реакции от температуры. Так, при 40 °С УП-643 отверждается Полиамом БС-5 в течение 6 ч., при 60 °С – в течение 2 ч., при 80 °С – за 0,5 ч.

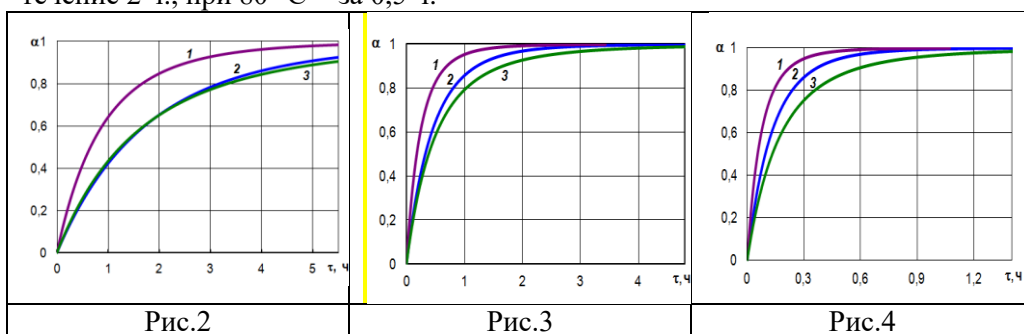


Рис. 2. Изменение степени завершенности процесса полимеризации эпоксидных смол с использованием Полиама БС-5 при $T=40$ °С: 1 – УП-643; 2 – ЭД-22; 3 – ЭД-БМ

Рис. 3. Изменение степени завершенности процесса полимеризации эпоксидных смол с использованием Полиама БС-5 при $T=60$ °С: 1 – УП-643; 2 – ЭД-22; 3 – ЭД-БМ

Рис. 4. Изменение степени завершенности процесса полимеризации эпоксидных смол с использованием Полиама БС-5 при $T=80$ °С: 1 – УП-643; 2 – ЭД-22; 3 – ЭД-БМ

Таким образом, установлена высокая реакционная способность Полиамов как отвердителей эпоксидных смол. Об этом свидетельствуют низкие температурные коэффициенты реакций с эпоксидными смолами.

Для оценки жизнеспособности композиций на основе ЭД-22 и Полиамом БС-5 при 25 °С были сняты кривые нарастания динамической вязкости с течением времени. Кривая для состава на основе ЭД-22 приведена на рис. 5. Величина жизнеспособности составляет 90 мин. Для сравнения жизнеспособность с отвердителем тетраэтилтетраамином составляет около 20 мин. Повышение жизнеспособности с отвердителем Полиамом БС-5

связано с особенностями его химической природы и наличием каталитических добавок. Так наличие в его составе салициловой кислоты позволяет за счет дополнительной реакции взаимодействия её с эпоксидной смолой и образования молекулярного комплекса увеличить индукционный эффект.

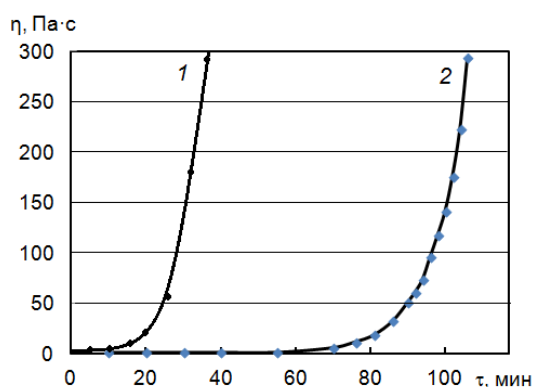


Рис. 5. Нарастание динамической вязкости от времени для композиций на основе ЭД-22 и отвердителей: тетраэтилен тетрамина (ТЭТА) (1); Полиам БС-5 (2).

Представляло интерес изучить термомеханические и физико-механические свойства полимеров, полученных с использованием Полиама БС-5, и их ударную вязкость, которые являются важнейшими характеристиками полимерных композиционных материалов. Синтез полимеров проводили по установленным методом ДСК температурным режимам. Образцы полимеров после отверждения и выдерживания при комнатной температуре в течение 24 ч были подвергнуты соответствующим испытаниям (табл. 2).

Таблица 2.

Свойства полимеров на основе эпоксидных смол и Полиама БС-5

Эпоксидная смола	T _g , °C	Модуль упругости при изгибе E, МПа при 30°C	T ₁₀₀₀ , °C	Механические свойства при растяжении при 25°C		Ударная вязкость по Шарпи, КДж/м ²
				σ, МПа	ε, %	
ЭД-22	140	2580	120	37	9	8,5
ЭД-БМ	150	2680	125	36	7	10,5
УП-643	162	3000	130	42	12	12,2

Как следует из полученных данных, полимеры на основе всех трех эпоксидных смол и Полиама БС-5 обладают удовлетворительными упруго-деформационными характеристиками при растяжении, находящимися примерно на одном уровне. Теплостойкость полимеров, которую оценивали по температуре стеклования (T_g), повышается в ряду ЭД-22, ЭД-БМ, УП-643. В табл. 2. указана температура T₁₀₀₀, при которой материал сохраняет значение модуля упругости 1000 МПа. При такой его величине полимер может быть

использован в качестве конструкционного материала в различных приложениях. Её величина 120 – 130 °С. Характерная термомеханическая зависимость приведена на рис. 6.

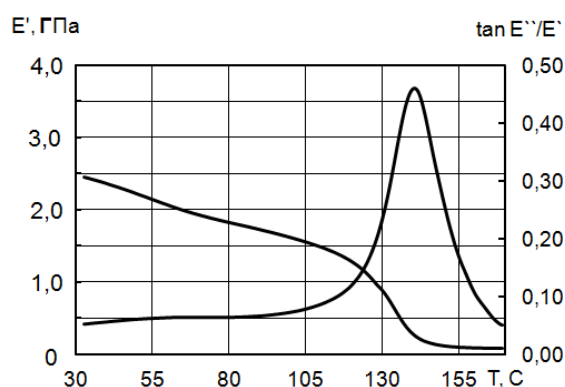


Рис. 6. Зависимость динамического модуля упругости и тангенса угла механических потерь от температуры для полимеров на основе ЭД-22 и Полиам БС-5 при частоте 0,5 Гц.

Наличие в смоле ЭД-БМ малеимидного модификатора N,N'-бисмалеимид-4,4'-дифенилметана в количестве 15% привело к повышению температуры стеклования на 10 °С. Одновременно установлено повышение модуля упругости при трехточечном изгибе, что вполне закономерно. Как известно, модуль упругости полимера определяет его жесткость, формоустойчивость, которые напрямую связаны с плотностью упаковки молекул при отверждении и температурой стеклования. Полученные в нашей работе результаты согласуются с литературными данными [9–11]. В настоящее время широкое распространение получили способы повышения теплостойкости полимеров за счет химической и структурной модификации эпоксидных смол и связующих в процессе их отверждения. Один из них предполагает введение в полимерную матрицу малеимидов и бисмалеимидов. Эпоксималеимидные системы сочетают в себе высокие физико-механические, электрические свойства, тепло- и термостойкость, свойственные малеимидам с хорошей технологичностью, присущей эпоксидным смолам.

Эффект повышения температуры стеклования и модуля упругости полимеров на основе трехфункциональной смолы УП-643 связан с получением полимерной матрицы с более жесткой структурой и оптимально сочетающимся с межмолекулярным взаимодействием.

Полученные термомеханические и физико-механические характеристики полимеров согласуются с результатами определения ударной вязкости.

Полимеры, полученные с использованием отвердителя Полиам БС5, являются достаточно термоустойчивыми материалами (табл. 3). Меньшей склонностью к термоокислительной деструкции обладает полимер на основе трехфункциональной смолы УП-643. Присутствие малеимидного компонента

в смоле ЭД-БМ существенно увеличивает температуру 50% потери массы и соответственно повышает термоустойчивость материала.

Таблица 3

Термические свойства полимеров, отвержденных Полиамом БС-5

Эпоксидная смола	Потеря массы (%) при температуре (°С)			Масса остатка (%) при 650°С
	5	10	50	
ЭД-22	350	370	430	7
ЭД-БМ	350	370	485	4
УП-643	375	395	515	5

Таким образом, Полиам БС-5 можно рассматривать как новый технологичный отвердитель эпоксидных смол, работающий при низких температурах, позволяющий создавать новые связующие для ПКМ с хорошими термомеханическими и физико-механическими свойствами.

Выводы

При отверждении эпоксидных смол различной функциональности жидким отвердителем Полиамом БС-5 – продуктом конденсации анилина формальдегидом, получены полимеры с высокими термомеханическими и физико-механическими характеристиками. Наиболее высокие значения модуля упругости при изгибе (3000 МПа) имеют полимеры на основе трехфункциональной эпоксидной смолы УП-643 и смолы ЭД-БМ (ЭД-22, модифицированная N,N'-бисмалеимид-4,4'-дифенилметаном. Разрывная прочность полимеров при 25 °С находится в пределах 30 – 48 МПа при деформации 7 – 12%.

Список литературы

1. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.Химия, 1982. 232с.
2. Х. Ли, К. Невилл. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973.С. 91.
3. Справочник по композиционным материалам / под ред. Дж. Любина. М.: Машиностроение, 1988 554 с.
4. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф., Валеев Н.С., Чуланова С.М., Ямпольская В.Д. Отверждение эпоксидных олигомеров эвтектической смесью ароматических аминов. Клеи, герметики, технологии. 2007ю №6, С.28 – 30.
5. Ситников П.А., Кучин А.В., Рябков Ю.И., Васенева И.Н., Белых А.Г., Кузнецов И.Г. Влияние дихлораминобензиланилина на эксплуатационные характеристики эпоксидных матриц, отвержденных эвтектическими смесями ароматических аминов // Тез. Докл. IV Всероссийской Каргинской конференции, Москва, МГУ, 29 янв.- 2 февр. 2007. Т.2 С.257.
6. Петров В.Г., Ерастова О.С., Каурова И.Г., Цехместрук Т.А. Эпоксидные олигомеры, отвержденные «Бензоамом АБА» // Тез. IX Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры 2005». Одесса, 2005. 13 – 16 сент.

7. Селедкина А.В., Степанова Т.В., Петров В.Г. Свойства эпоксидных составов с отвердителем «Бензамин-Н». // Тез. докл. на XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии. 23-28сент. М. 2007. Т.1. С.26.
8. Гусев К.И., Мурашов Б.А., Антипов Ю.В., Кульков А.А. Новые эпоксидные связующие, перерабатываемые методом «мокрой» и «сухой» намотки для изделий ракетно-космического назначения. // «Вопросы оборонной техники». Сер. 15, Композиционные неметаллические материалы в машиностроении. 2013. 1(168). С. 41–46.
9. Катухова А.М., Ворвуль С.В., Бойко Л.И. Электрические и механические свойства теплостойких связующих для композиционных материалов. // Пластмассы. 2012. № 2. С. 11–16.
10. F. Liu, J. Liu, T. Zhao Synthesis of a novel series of propargyloxyphenyl maleimides and their characterization as thermal-resistance resins. // J. of Appl. Polym. Sci. 2010. V. 115, N: 5. P. 3103–3109.
11. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф., Цветков Р.В. Термомеханические и адгезионные свойства полимерных материалов, полученных отверждением модифицированной эпоксидной смолы // Перспективные материалы. 2014. № 4. С. 30–36.

POLYAM BS-5 AS A HARDENER FOR EPOXY RESINS

M.S. Fedoseev, L.F. Derzhavinskaya, A.V. Kochergin

*“Institute of Technical Chemistry of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences” as
affiliated branch
of Perm Federal Research Center of Ural Branch of the RAS
Academician Korolev St., 3, 614013 Perm, Russian Federation*

Polyam BS-5 as a product of interaction between aniline and formaldehyde was used to cure epoxy resins ED-22, UP-643 and ED-BM. Kinetics of curing reactions was studied by the differential scanning calorimetry method, with subsequent formulation of kinetic equations. Polyam BS-5 was found out as a highly reactive hardener. Thermomechanical and physic-mechanical properties of the polymers cured in accord with preset compositions and regimes were determined. The influence of resins on properties of the polymers was evinced.

Key words: epoxy resins and amine hardeners, reactivity, thermomechanical analysis, physic-mechanical characteristics

Об авторах:

ФЕДОСЕЕВ Михаил Степанович – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник ИТХ УрО РАН, e-mail: msfedoseev@mail.ru

ДЕРЖАВИНСКАЯ Любовь Федоровна – старший инженер ИТХ УрО РАН,
e-mail: lfderzhavinskaya@mail.ru

КОЧЕРГИН Александр Васильевич – АО «Научно-исследовательский
институт полимерных материалов» (г. Пермь), ведущий инженер
e-mail: kna124@mail.ru

Поступила в редакцию 14 ноября 2017 г.