

Л.Г. Полукеева, Е.С. Ананьева, А.В. Ишков

Совместная модификация эпоксидных связующих термореактопластами и наночастицами

L.G. Polukeeva, E.S. Ananyeva, A.V. Ishkov

Co-modification of Epoxy Resins by Thermo-Steady Plastics and Nanoparticles

Исследованы основные термомеханические характеристики эпоксидных связующих ЭД-20, 22 при их совместной модификации функциональными термореактивными полимерами (полиаминоимидным связующим ПАИС-104 и полиметилена-*n*-трифенилборатом) и наноразмерными частицами различной природы (алмаз и алмазографит). Установлено, что при отверждении модифицированного связующего аминифенольной системой «Арамин» в полимерной матрице образуется блочная гетерополимерная структура, проявляющаяся двумя температурными переходами при стекловании.

Ключевые слова: модификация, эпоксидные связующие, термореактопласты, наноразмерные частицы, температура стеклования.

Среди большого количества пластмасс и пластиков, применяемых в различных отраслях промышленности, полимерные композиционные материалы на основе эпоксидных связующих составляют наиболее обширную группу [1]. Из производимых в настоящее время эпоксидных связующих наибольшее применение в производстве наполненных полимерных композиционных материалов нашли эпоксидиановые смолы – продукты конденсации бисфенола А с эпихлоргидрином в присутствии NaOH. Отверждаемые различными системами (полиаминными, многоосновными кислотами или их ангидридами, фенолформальдегидными смолами или другими олигомерами с активными атомами водорода), а также по механизму каталитической полимеризации (катализаторы – комплексы BF_3 , третичные амины или аминифенолы), эпоксидиановые смолы позволяют наполненным однонаправленным полимерным композиционным материалам проявлять высокие динамические и статические усталостные свойства и трещиностойкость, однако их свойства все еще далеки от требуемых, для полной реализации потенциальных возможностей соответствующих композитов. Традиционные же подходы к оптимизации химической структуры и свойств эпоксидных связующих уже практически исчерпаны [2].

Преодоление указанных недостатков достигается с помощью модификации связующего – введения в его состав вещества, химически или физически

The basic thermo-mechanical characteristics of epoxy resins ED-20, 22 are investigated at their co-modification by functional thermo-steady polymers (polyaminoimides PAIS-104 and polymethylentriphenylborate) and nanoparticles of various nature (diamond and diamond-graphite). It is established that at solidification of inoculated binder by amino-phenol system “Aramin” in a polymeric matrix the block heteropolymeric structure developed by two temperatures transferring at glass process is formed.

Key words: modification, epoxy resins, thermo-steady plastics, nanoparticles, glassy temperature.

реагирующего с компонентами полимерной матрицы композита [3].

Ранее нами было показано, что раздельное использование таких модификаторов эпоксидных связующих, как полиаминоимидное связующее, полиметилена-*n*-трифенилборат, детонационные нанопорошки и наноплазмы, позволяет улучшать ряд физико-химических и механических характеристик связующего, а также технологические характеристики пропиточных составов для получения препрегов [4, 5].

Цель настоящей работы – исследование изменения основных физико-химических и физико-механических характеристик эпоксидных связующих при их совместной модификации указанными функциональными термореактивными полимерами и наночастицами различной природы.

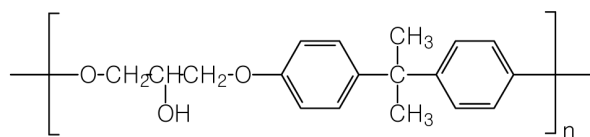
Экспериментальная часть. В экспериментах использовались эпоксидиановые смолы ЭД-20, ЭД-22 (ГОСТ 10587-84), производства ФКП «Завод им. Я.М. Свердлова» (Дзержинск); полиаминоимидное связующее ПАИС-104 (ТУ 6-05-231-192-79), представляющее собой порошок олигомера со средней молекулярной массой $(3,5) \times 10^3$, содержание свободных аминогрупп н.б. 5%, температура каплепадения 103 °С, время желатинизации 180 с, производства НПО «Карболит» (Кемерово); полиметилена-*n*-трифениловый эфир борной кислоты, полученный двухстадийным синтезом из борной кислоты, фенола и триоксиметилена по методике, описанной в [6].

В качестве отвердителя эпоксидиановых смол был использован «Арамин», производства ОАО НПО «Стеклопластик» (пос. Андреевка Московской обл.). Как модификаторы эпоксидного связующего применялись продукты ультрадисперсного алмазографита (ТУ 84.415-115-2000) и алмаз синтетический ультрадисперсный взрывной (ТУ 84-1124-87) производства ФГУП ФНПЦ «Алтай» (Бийск).

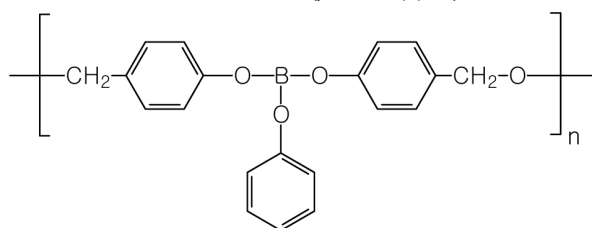
Модификацию связующего термореактопластами осуществляли, вводя их расчетное количество в эпоксидную смолу при нагревании (ПАИС-104) отвердителя или разбавителя (полиметилена-*n*-трифенилборат), затем в полученную неотвержденную полимерную композицию через менее вязкий компонент вводили ультрадисперсные порошки при содержании от 0,25 до 2 мас.%. Технология введения наночастиц в материалы описана в работе [7]. Далее проводили либо термоотверждение модифицированных эпоксидных связующих по известному ступенчатому режиму, либо отверждение на холоду при содержании «Арамина» до 5 мас.% [2].

Испытание образцов: термомеханический ТМА и динамический механический анализ – ДМА, проводили на установке DMA 242C (компания NETZSCH, Германия); для измерений коэффициента линейного расширения и температур стеклования были приготовлены цилиндрические образцы холодного отверждения диаметром 8 мм и высотой 15 мм (температура 22 ± 2 °C, время полимеризации 7 суток); теплота полимеризации рассчитывалась по динамическим механическим кривым в процессе нагрева образцов с линейной скоростью изменения температуры 10 °C/мин (дериватограф Shimadzu DTG-60H, Япония).

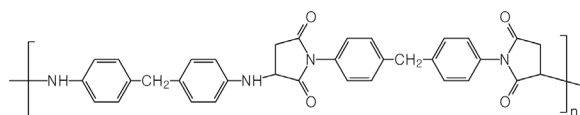
Результаты и их обсуждение. Сравнение химических структур диановых эпоксидных связующих (формула I) и выбранных для модификации термореактопластов (формулы II–III) показывает, что в условиях их одновременного термического или химического отверждения в одной системе возможно образование как сополимерных, так и гомополимерных продуктов из двух взаимопроникающих полимерных сеток. Этому способствует наличие реакционноспособных непредельных, аминных, эфирных и метилольных групп на концах, в боковых и основной цепи макромолекул.



I – эпоксидное связующее ЭД-20, 22



II – полиметилена-*p*-трифенилборат



III – полиаминоимидное связующее

Выбор в качестве наномодификаторов эпоксидных связующих и их смесей с термореактопластами продуктов алмаза синтетического и алмазографита объясняется коммерческой доступностью и возможностью промышленного получения образцов наполнителя с заданными фракционным составом и свойствами [8]. Вследствие значительной реакционной способности, большой величины удельной поверхности (270–500 м²/г) и поверхностной энергии отдельные ультрадисперсные частицы всегда объединяются в кластеры, минимизируя при этом свободную энергию системы.

Существование ненасыщенных связей на поверхности алмазографита обеспечивает ему возможность образования различных поверхностных соединений. Также установлено существование на поверхности наноалмаза карбоксильных, гидроксильных, карбонильных, лактоидных и других функциональных групп [9]. Наличие этих функциональных групп и обуславливает потенциальную возможность усиливающего действия алмаза синтетического ультрадисперсного взрывного и ультрадисперсного алмазографита в химически отверждаемых полимерных матрицах.

Отверждение смесевых систем эпоксидных связующих – термореактопласт одновременно с помощью полиаминной и аминофенольной системами, входящими в «Арамин», позволит получить и блочные гетерополимерные продукты с присутствием в полимерной матрице чередующихся блоков-остатков отдельных гомополимеров (эпоксидных связующих, полиаминоимидное связующее и полиметилена-*n*-трифенилборат).

Однако проведенное нами изучение зависимости термомеханических характеристик смешанных и гомополимерных матриц показало наличие на ТМА-кривых образцов одного либо двух четких температурных переходов при стекловании отвержденного модифицированного связующего (рис. 1а), причем соответствующие температуры стеклования (уточнены динамическим механическим методом) для первого релаксационного перехода (низкотемпературного) растут, а для второго (высокотемпературного) падают с увеличением содержания наномодификатора (рис. 1б).

Такой ход термомеханических кривых и зависимость T_{cm} от содержания наночастиц указывают на наличие в отвержденном связующем двух независимых пространственных сеток, образованных макромолекулами эпоксидных связующих и модифицирующего термореактопласта [10]. Первый релаксационный переход отвечает переходу из стеклообразного

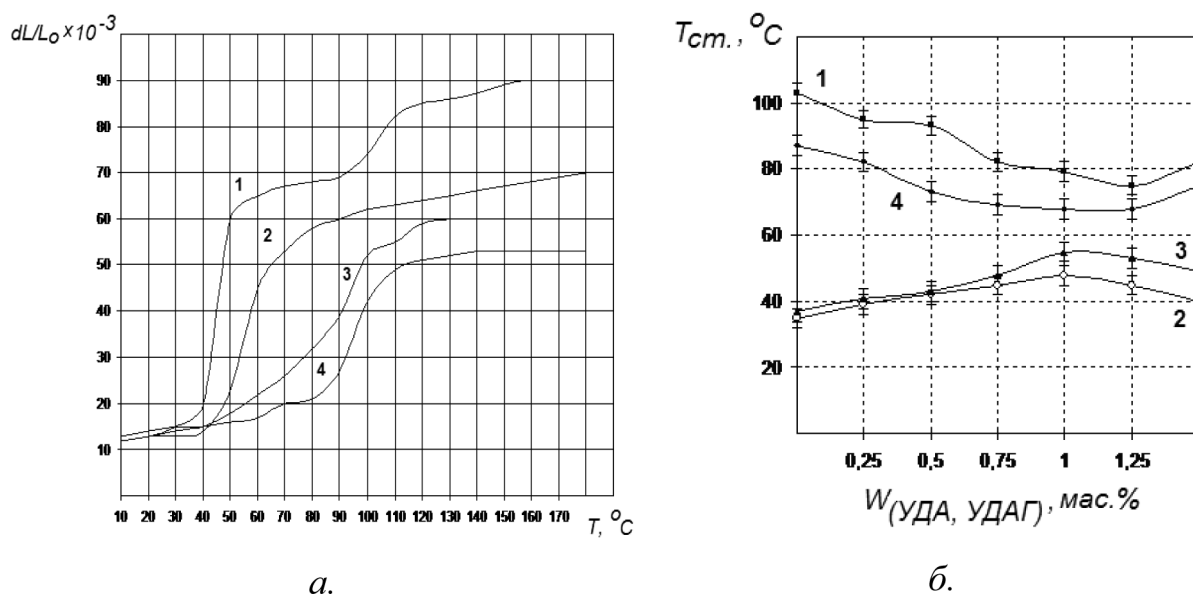


Рис. 1. Термомеханические кривые (а) и зависимость температуры стеклования для первого и второго релаксационного перехода (б), модифицированных связующих различного состава: 1 – ЭД-20 / ПАИС-104 (1:1) + 0,25% алмаза синтетического ультрадисперсного взрывного; 2 – ЭД-20 + 0,5% ультрадисперсного алмазографита; 3 – ЭД-22 + 1% алмаза синтетического ультрадисперсного взрывного; 4 – ЭД-22/ПМТФБ (2:1)

в высокоэластичное состояние сетки эпоксианового связующего, второй – модифицирующего полимера (полиаминоимидное связующее или полиметилена-трифенилборат).

Сближение температур стеклования основной полимерной матрицы и полимера-модификатора в связующем, содержащем наночастицы при увеличении содержания последних, свидетельствует об образовании в полимерных композиционных материалах смешанной блок-сополимерной матрицы, в которой частицы алмаза синтетического ультрадисперсного взрывного и ультрадисперсного алмазографита играют роль своеобразных «мостиков», соединяющих термодинамически разнородные сетки эпоксидных связующих и использованных термореактопластов и усредняющих термомеханические свойства.

О влиянии наночастиц на окончательный механизм полимеризации модифицированного термореактопластами связующего свидетельствует и наличие двух этапов структурирования материала, причем при увеличении концентрации частиц наблюдается смещение температуры стеклования ЭД-20, 22 в сторону ее увеличения.

Известно, что при отверждении эпоксидных связующих аминными отвердителями в образующемся полимерном композиционном материале, помимо основной линейной или слаборазветвленной структуры, образуются блоки сетчатого строения, что и объясняет более высокую термостойкость таких материалов [11]. Формирование сетчатого полимера в этом случае идет только за счет реакционных центров эпоксид-

ных связующих. При введении же полиаминоимидное связующее или полиметилена-трифенилборат в эпоксидную матрицу и их совместном отверждении формирование развитой трехмерной структуры блока сополимера осуществляется также и за счет нелинейного строения как мономерных звеньев, так и разветвленной олигомерной цепи полимера-модификатора. Поэтому кинетическая жесткость и степень сшивки таких блоков на единицу цепи будет гораздо более высокой, чем гомоэпоксидного полимера, отвержденного аминами. В то же время присутствие дополнительных ароматических и гетероциклов в получаемой модифицированной матрице увеличивает как внутрицепную, так и межцепную жесткость сетчатого полимера, а также масштаб кинетических единиц сегментального движения и приводит к росту диссипативных свойств матрицы [10]. Это способствует повышению когезионной и адгезионной прочности получаемых из таких полимеров композиций [1, 6].

Влияние наномодификаторов на окончательный механизм структурирования модифицированных эпоксидных связующих может объясняться и наличием на их поверхности функциональных полярных групп, аналогичных по природе группам отвердителя «Арамин» [11]. Это подтверждается изменением теплоты полимеризации исследованных связующих. Так, при введении в ЭД-20 продукта ультрадисперсного алмазографита от 0,25 до 1,5 мас.% существенных изменений теплоты полимеризации не наблюдается. Иначе проявляет себя при отверждении материал, содержащий наноалмаз. Для образцов, полученных

отверждением чистого ЭД-22 с наполнителем алмаза синтетического ультрадисперсного взрывного, с увеличением доли наполнителя до 1 мас.% теплота полимеризации уменьшается на 25% относительно исходного материала. Теплота полимеризации исходной композиции составляет 1,350 кДж/г, для композиции с концентрацией синтетического ультрадисперсного взрывного алмаза – 0,75 мас.% $\Delta G = 1,110$ кДж/г, а при его содержании 1,5 мас.% – $\Delta G = 0,998$ кДж/г.

Выводы:

1. Проведена совместная модификация промышленных эпоксидиановых связующих ЭД-20, 22 терморектопластами – полиаминоимидным связующим ПАИС-104 и полиметилена-*n*-трифенилборатом, а также углеродными наночастицами – продуктами синтетического ультрадисперсного взрывного алмаза и ультрадисперсного

алмазографита. Модифицированные связующие содержат от 0,25 до 2 мас.% наночастиц, диспергированных в смесях ЭД-20/ПАИС-104 (1:1) и ЭД-22/ полиметилена-*n*-трифенилборат (2:1) ультразвуком.

2. Полученные связующие отверждаются термически по обычным, ступенчатым режимам, а также на холоду – аминафенольным отвердителем «Арамин» при его содержании в смеси до 5 мас.%.

В полимерной матрице отвержденных связующих образуется блочная гетерополимерная система из взаимопроникающих пространственных эпоксидиановых и полиаминоимидных или полиметилена-*n*-трифенилборатных сеток, химически соединенных друг с другом через наночастицы. Это приводит к появлению на термомеханических кривых двух релаксационных переходов с $T_{cm} = 35 \div 57$ и $103 \div 72$ °С.

Библиографический список

1. Лапицкий В.А. Физико-механические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков. – Киев, 1986.
2. Конструкционные стеклопластики: справочник. – М., 1989.
3. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. – М., 1980.
4. Полукеева Л.Г., Ананьева Е.С., Хвостов С.А., Ларинова И.С., Шацкая Т.Е., Ишков А.В. Микромодификация смеси эпоксидианового связующего и полиметилена-*n*-трифенилбората детонационными нанокремнеземными наночастицами // Ползуновский вестник. – 2008. – №3.
5. Ананьева Е.С., Чипизубова М.С., Ишков А.В. Технологические характеристики пропиточных составов на основе эпоксидианового связующего и полиметилена-*n*-трифенилбората при изготовлении стеклопластиковых препрегов // Ползуновский вестник. – 2008. – №3.
6. Ленский М.А., Белоусов А.М., Ананьева Е.С., Ишков А.В. Синтез и исследование термостойкой борсодержащей фенолформальдегидной смолы // Вестник ТГУ: Бюл. опер. науч. инф. – 2006. – №65.
7. Ишков А.В., Ананьева Е.С., Полукеева Л.Г. Изменение основных физико-химических и механических характеристик смесей терморективных связующих при введении в них наноразмерных частиц // Наука – Алтайскому краю: сб. науч. ст. – Барнаул, 2008. – Вып. 2.
8. Патент РФ №2041165 от 12.02.93.
9. Патент РФ №2051092 от 25.12.91.
10. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М., 2007.
11. Натрусов В.И., Смирнов Ю.Н., Шацкая Т.Е. Аспекты формирования прочностных свойств клеевых соединений на основе эпоксидных связующих полимеризационного типа // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, вып. 2.