

Исследование процесса отверждения эпоксидного связующего, модифицированного эпоксифосфазеновой смолой

Study on the curing process of epoxy binder modified with epoxyphosphazene resin

С.С. МАЛАХОВСКИЙ, С.В. ПОЛУНИН, Н.В. КОСТРОМИНА,

Ю.В. ОЛИХОВА, И.Ю. ГОРБУНОВА

S.S. MALAKHOVSKY, S.V. POLUNIN, N.V. KOSTROMINA,

YU.V. OLIKHOVA, I.YU. GORBUNOVA

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

malakhovskii.s.s@muctr.ru

На примере эпоксисодержащих связующих рассмотрена кинетика изменения ионной вязкости и тангенса угла диэлектрических потерь в процессе отверждения. Исследованы реологические свойства связующих. Показано, что введение эпоксифосфазена в эпоксидную смолу не снижает технологичность связующего.

Ключевые слова: эпоксидная смола, эпоксифосфазеновая смола, модификация, метод диэлектрического анализа, реологические исследования

The kinetics of changes in ionic viscosity and dielectric loss tangent during curing are considered using epoxy-containing binders as an example. Rheological properties of binders are studied. It is shown that the introduction of epoxyphosphazene into epoxy resin does not reduce the processability of the binder.

Keywords: epoxy resin, epoxyphosphazene resin, modification, dielectric analysis method, rheological studies

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-15-17

Эпоксидные связующие являются незаменимыми в электротехнической, химической промышленности, авиастроении, но имеют существенный недостаток – высокую горючесть. Эта проблема актуальна, кроме того, требуется также и повышение эксплуатационных свойств отвержденных эпоксидных связующих. Поэтому разработка методов направленного регулирования свойств эпоксидных связующих путем их модификации является актуальной задачей. Повышенным интересом при создании полимерных композиционных материалов с пониженной горючестью пользуются эпоксифосфазеновые смолы, которые не только не снижают механические свойства эпоксидных связующих, но и улучшают их за счет образования трехмерной полимерной сетки, в узлах которой располагаются фосфазеновые циклы [1–7].

В качестве основы связующего использовали олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), который модифицировали эпоксифосфазеновой смолой марки PNA-1-50. Смола PNA-1-50 представляет собой равновесную смесь диглицидилового эфира дифенилолпропана и эпоксифосфазенового дианового эпоксидного олигомера. Эпоксифосфазеновую смолу синтезировали одностадийным способом, который подразумевает реакцию одновременного взаимодействия хлорциклофосфазенов, дифенилолпропана и эпихлоргидрина [8]. Содержание эпоксидных групп в PNA-1-50 составляет 17–18%, средняя функциональность фосфазенового компонента – 5.

В качестве отвердителя был использован ароматический диамин 4,4'-диаминодифенилметан (ДДМ) производства АО «ХИМЭКС Лимитед» (Россия). Количество необходимого отвердителя для ЭД-20 и PNA-1-50 определяли в расчете на эпоксидные эквивалентные массы.

В ранее проведенных исследованиях установлено, что эпоксидная смола ЭД-20, модифицированная эпоксифосфазеном, характеризуется пониженной горючестью и повышенной термостойкостью [9–11]. Оптимальное соотношение ЭД-20/PNA-1-50 с точки зрения повышения ударной вязкости и температуры стеклования составляет 100 масс.ч./60 масс.ч. [12, 13].

Эпоксифосфазеновую смолу растворяли в связующем при температуре 70°C при постоянном перемешивании. Отвердитель пред-

варительно измельчали и вводили в систему постепенно при температуре до 70–75°C.

Свойства полимерных материалов в значительной степени определяются оптимальностью режимов отверждения. В связи с этим цель данной работы – исследование процесса отверждения эпоксидного связующего, модифицированного эпоксифосфазеновой смолой.

В работе был использован метод диэлектрического анализа, получены кинетические зависимости ионной вязкости и тангенса угла диэлектрических потерь. При проведении измерений на анализаторе NETZSCH DEA 288 Ionic (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия) проба находилась в контакте с двумя электродами, на один из которых подавалось синусоидальное напряжение U . Результатом этого процесса активации являлся сигнал по току I , который снимали со второго электрода. Образец вел себя как диэлектрик, причем измеряемый сигнал был сдвинут по фазе к входящему сигналу и имел другую амплитуду:

$$U(t) = U_0 \cdot \cos(\omega t), \quad (1)$$

$$I(t) = I_0 \cdot \cos(\omega t + \varphi), \quad (2)$$

где U_0 и I_0 – амплитуды $U(t)$ и $I(t)$; ω – угловая частота; φ – фазовый сдвиг.

Это результат необратимого процесса, который происходил благодаря подвижности ионов натрия, присутствующих в качестве низкомолекулярных примесей в эпоксидной смоле и движущихся к электроду с противоположной полярностью. Вследствие обратимой релаксации диполи в материале выравниваются по направлению электрического поля. Ионная вязкость (ν) – обратная величина ионной проводимости (σ), которая определяется по уравнению:

$$\sigma = \epsilon'' \cdot \omega \cdot \epsilon_0, \quad (3)$$

где ϵ'' – фактор диэлектрических потерь – величина полной энергии, потерянной в результате выравнивания диполей и перемещения ионов в материале; ω – угловая частота; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная в вакууме.

Тангенс угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$) представляет собой отношение мнимой части диэлектрической проницаемости к ее

действительной части [14]. Мнимая часть диэлектрической проницаемости – это мера потерь энергии или того, насколько сильно материал поглощает энергию внешнего электрического поля. Действительная часть диэлектрической проницаемости является мерой того, сколько энергии внешнего электрического поля запасено в материале. Мера относительных потерь в материале – отношение потерь энергии к запасенной энергии.

При отверждении связующего происходит снижение активности ионов и уменьшение подвижности диполей вследствие затруднения сегментальной подвижности макромолекул. Эти процессы, в свою очередь, снижают ионную проводимость и повышают ионную вязкость. Отверждение характеризуется конверсией функциональных групп и созданием сетчатой структуры, что обуславливает изменение поляризуемости и диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) [6, 15]. В процессе отверждения связующего уменьшается количество заряженных частиц, что приводит к уменьшению электропроводности и повышению ионной вязкости.

В работе исследован процесс отверждения связующих, как модифицированных, так и немодифицированных эпоксиэфосфазеновой смолой, при температуре 150°C и частоте 10 Гц. На примере эпоксиэфосфазеновых связующих рассмотрена кинетика изменения ионной вязкости (lgv) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) в процессе отверждения (рис. 1 и 2). Измерения проводили до постоянных значений $\text{tg}\delta$ и логарифма ионной вязкости (lgv). Это связано с тем, что связующее на ранних стадиях отверждения обладает проводимостью, а с появлением в ходе процесса отверждения гель-структур связующее становится диэлектриком.

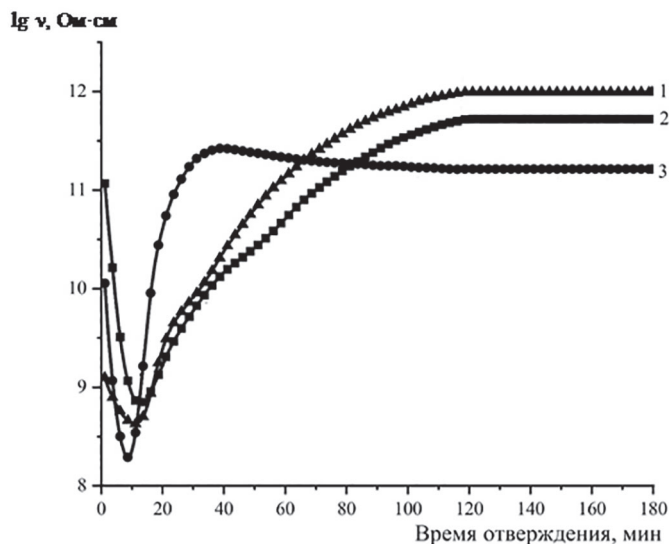


Рис. 1. Зависимость логарифма ионной вязкости от времени отверждения для композиций: 1 – ЭД-20 (100 масс.ч.) + ДДМ (24,4 масс.ч.); 2 – ЭД-20 (100 масс.ч.) + PNA-1-50 (60 масс.ч.) + ДДМ (37,8 масс.ч.); 3 – PNA-1-50 (100 масс.ч.) + ДДМ (22,4 масс.ч.).

Характер зависимостей $\text{lgv}(t)$ показывает, что значения проходят через минимум, который соответствует времени гелеобразования исследуемых систем (рис. 1). При этом снижение показателя на начальном участке связано с изменением вязкости связующего и с процессом иницирования отверждения эпоксидной смолы. Этот участок позволяет определить время пребывания связующего в вязкотекучем состоянии. Резкое возрастание lgv обусловлено увеличением вязкости композиций в результате химического взаимодействия и получением твердого неплавкого полимера.

Из представленных данных (рис. 2) видно, что максимуму $\text{tg}\delta$ соответствует минимум ионной вязкости. В начале процесса отверждения электропроводность достигает максимального значения в результате увеличения интенсивности движения заряженных частиц.

С увеличением электропроводности композиций возрастает значение $\text{tg}\delta$. Близкий к линейному участок снижения lgv характеризует разогрев связующего, и $\text{tg}\delta$ на этом участке достигает максимального значения. Связано это с ростом интенсивности движения электрозаряженных частиц, в результате которого образуется ток сквозной проводимости. Дальнейшее резкое снижение показателя $\text{tg}\delta$ и повышение ионной вязкости связано с уменьшением ак-

тивности электрозаряженных частиц в результате формирования сетчатой структуры при отверждении связующего. Таким образом, образование плотной сетки химических связей соответствует постоянным значениям $\text{tg}\delta$ и логарифма ионной вязкости (lgv) – это выход на плато кривых $\text{tg}\delta$ и lgv на рис. 1 и 2.

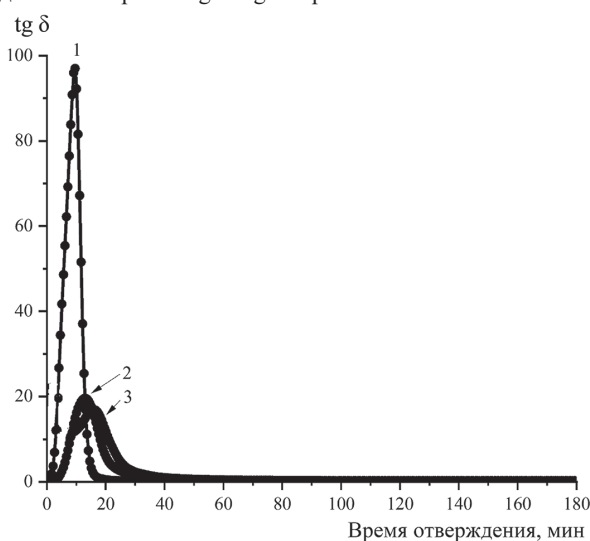


Рис. 2. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от времени отверждения для композиций: 1 – ЭД-20 (100 масс.ч.) + ДДМ (24,4 масс.ч.); 2 – ЭД-20 (100 масс.ч.) + PNA-1-50 (60 масс.ч.) + ДДМ (37,8 масс.ч.); 3 – PNA-1-50 (100 масс.ч.) + ДДМ (22,4 масс.ч.).

Следует отметить, что при использовании связующих на основе эпоксиэфосфазена наблюдается снижение электропроводности, что связано с меньшей интенсивностью подвижности заряженных частиц в результате повышения эффективной вязкости систем. Особенности процесса отверждения для всех составов композиций одинаковы, что отражается на ходе кинетических кривых. При этом нарастание ионной вязкости состава на основе эпоксиэфосфазеновой смолы происходит быстрее, чем для немодифицированной смолы ЭД-20, что связано с максимальной скоростью процесса отверждения составов с PNA-1-50. Введение эпоксиэфосфазена в смолу ЭД-20 в количестве 60 масс.ч. незначительно влияет на скорость нарастания ионной вязкости системы, при этом происходит «разбавление» эпоксиэфосфазеновой смолы в эпоксидной матрице.

Существует корреляционная связь между изменением структуры полимера в процессе отверждения, характеризующейся вязкостью системы, определенной методом ротационной вискозиметрии на реометре Kinexus Ultra + Netsch (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия), измерительная геометрия плоскость–плоскость в режиме постоянного сдвига с постоянной скоростью сдвига, равной 0,1 с⁻¹, и диэлектрическими характеристиками. Данные реологических исследований представлены на рис. 3.

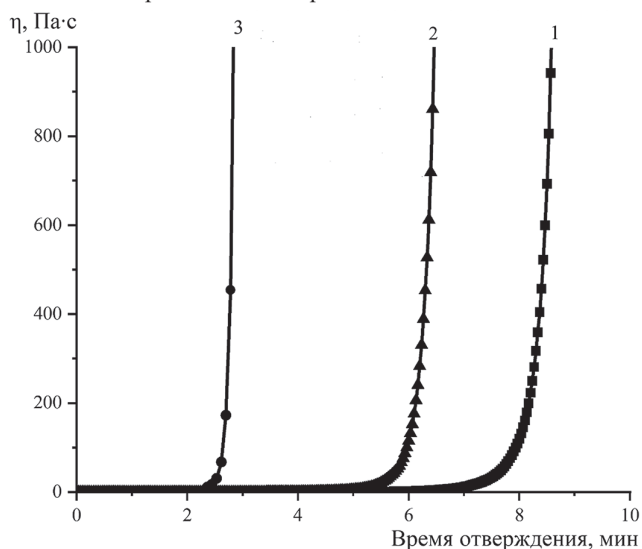


Рис. 3. Зависимость вязкости от времени отверждения при $T = 150^\circ\text{C}$ для композиций: 1 – ЭД-20 (100 масс.ч.) + ДДМ (24,4 масс.ч.); 2 – ЭД-20 (100 масс.ч.) + PNA-1-50 (60 масс.ч.) + ДДМ (37,8 масс.ч.); 3 – PNA-1-50 (100 масс.ч.) + ДДМ (22,4 масс.ч.).

Наблюдался быстрый рост вязкости (η) при отверждении с последующим гелеобразованием для всех образцов связующего, как модифицированных, так и немодифицированных, которые характеризуются низким значением начальной вязкости.

Истинное время гелеобразования отвечает условию $\eta \rightarrow \infty$ [16]. Поэтому для определения времени гелеобразования были получены графики зависимости обратной вязкости ($1/\eta$) от времени отверждения [17, с. 54]. На конечном участке отверждения по пересечению линейно аппроксимированных данных с осью абсцисс при вязкости, равной нулю, было получено время гелеобразования ($t_{гел.}$) (рис. 4).

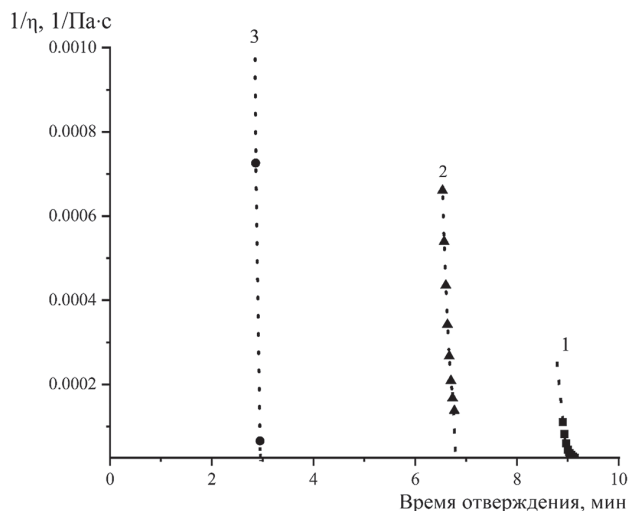


Рис. 4. Зависимость обратной вязкости от времени отверждения при $T = 150^\circ\text{C}$ для композиций: 1 – ЭД-20 (100 масс.ч.) + ДДМ (24,4 масс.ч.); 2 – ЭД-20 (100 масс.ч.) + PNA-1-50 (60 масс.ч.) + ДДМ (37,8 масс.ч.); 3 – PNA-1-50 (100 масс.ч.) + ДДМ (22,4 масс.ч.).

Время гелеобразования модифицированной системы на основе ЭД-20 составило 6,8 мин, что близко ко времени гелеобразования немодифицированной ЭД-20, равному 9 мин. Отмечено совпадение времен гелеобразования исследуемых связующих на основе ЭД-20, полученных ротационным методом, с временем достижения минимума I_{gv} (метод диэлектрического анализа, рис. 1). Таким образом, введение PNA-1-50 в состав эпоксидной смолы ЭД-20 не снижает технологичность связующего, вязкость всех связующих на основе ЭД-20 практически одинакова в условиях отверждения.

Выводы

Анализ полученных результатов позволяет предположить, что реакционноспособный эпoxифосфазен PNA-1-50 может служить модификатором эпoxидиановой смолы при производстве армированных волокон конструкционных пластиков.

Корреляция изменений тангенса угла диэлектрических потерь и ионной вязкости в процессе отверждения, вызванных структурными превращениями в материале, с временем гелеобразования затруднена вследствие высокой зашумленности параметров, полученных методом диэлектрического анализа. Тем не менее, тангенс угла диэлектрических потерь и ионную вязкость можно использовать для определения момента начала реакции отверждения.

Литература

- Dagdag O., El Bachiri A., Hamed O., Haldhar R., Verma C., Ebenso E., El Gouri M. Dendrimeric Epoxy Resins Based on Hexachlorocyclotriphosphazene as a Reactive Flame Retardant Polymeric Materials: A Review // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2021. Vol. 31. P. 3240–3261. DOI: doi.org/10.1007/s10904-021-01900-x.
- Tarasov I.V., Oboishchikova A.V., Borisov R.S., Kireev V.V., Sirotnin I.S. Phosphazene-Containing Epoxy Resins Based on Bisphenol F with Enhanced Heat Resistance and Mechanical Properties: Synthesis and Properties. // *Polymers*. 2022. Vol. 14., Iss. 21. P. 4547. DOI: 10.3390/polym14214547.
- Duyar H., Celebi E.B., Ayar C., Hacivelioglu F. Synthesis and characterisation of epoxy-functional cyclotriphosphazenes and investigation of their thermal behaviour in powder epoxy resin formulations// *Journal of Macromolecular Science. Part A*. 2022. Vol. 59, Iss. 7. P. 456–465. DOI: 10.1080/10601325.2022.2080077.
- Биличенко Ю.В., Шон Ву Суан, Тхуан Фам Ван, Сиротин И.С., Киреев В.В., Чуев В.П., Посохова В.Ф. Синтез фосфазенметакрилатных олигомеров и их использование для модификации стоматологических композиционных материалов // *Пластические массы*. 2022. №3–4. С.30–33. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-30-33.
- Киреев В.В., Симонов-Емельянов И.Д., Биличенко Ю.В., Бригаднов К.А., Филатов С.Н., Апекусов Н.В., Никитина А.Р. Технологические свойства фосфазенсодержащего эпоксидного олигомера // *Пластические массы*. 2016. №3–4. С. 26–28. DOI: 10.35164/0554-2901-2016-3-4-26-28.
- Кулезнев П.В., Балакин В.М. Исследование влияния фосфорсодержащих антипиренов на горючесть и диэлектрические свойства эпоксидных компаундов // *Пластические массы*. 2012. №9. С. 8–9.
- Яруллин Р.Р. Модификация эпоксидных смол как способ получения композиционных материалов с заданными физико-механическими характеристиками (обзор) // *Пластические массы*. 2024. №5. С. 11–17. DOI: 10.35164/0554-2901-2024-05-11-17.
- Сиротин И.С., Биличенко Ю.В., Бригаднов К.А., Киреев В.В., Прудсков Б.М., Борисов Р.С. Одностадийный синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2014. Т. 56, №4. С. 423–428.
- Tarasov I.V., Oboishchikova A.V., Borisov R.S., Kireev V.V., Sirotnin I.S. Phosphazene-containing epoxy resins based on bisphenol F with enhanced heat resistance and mechanical properties: synthesis and properties // *Polymers*. 2022. T. 14, N21. P. 4547. DOI: 10.3390/polym14214547.
- Kireev V.V., Bilichenko Y.V., Sirotnin I.S., Filatov S.N. Advances in the synthesis of oligomer epoxyphosphazenes with reduced inflammability // *Polymer Science, Series B*. 2022. Vol. 64, Issue 2. P. 89–108. DOI:10.1134/S1560090422020051.
- Сиротин И.С., Ву Суан Шон, Горбунова Е.А., Борисов Р.С., Биличенко Ю.В., Кузнецова Т.И., Киреев В.В. Состав и некоторые свойства эпоксидных олигомеров на основе гексахлорциклотрифосфазена и дифенилолпропана // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2022. №2. С. 30–37. DOI: 10.31044/1994-6260-2022-0-2-30-37.
- Малаховский С.С., Тарасов И.В., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Горбунова И.Ю., Малышева Г.В. Свойства эпоксидных связующих, содержащих эпoxифосфазеновый модификатор // *Химическая промышленность сегодня*. 2023. №2. С. 26–32. DOI: 10.53884/27132854_2023_2_26.
- Малаховский С.С., Тарасов И.В., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Горбунова И.Ю., Онучин Д.В., Малышева Г.В. Свойства связующих на основе фосфазенсодержащего эпоксидного олигомера // *Химическая промышленность сегодня*. 2024. №3. С. 57–62. https://elibrary.ru/download/elibrary_67325135_44260537.pdf.
- Акзигитов В.А., Беляев А.А., Курносоев А.О., Паярель С.М. Стандартные измерения диэлектрических свойств твердых композиционных материалов при низких частотах контактным и бесконтактным методами // *Труды ВИАМ*. 2024. №2 (132). С. 116–128. dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2024-0-2-116-128.
- Плакунова Е.В., Пинкас М.В., Мызникова О.А., Панова Л.Г. Исследование влияния состава эпоксидной композиции на кинетику процесса отверждения // *Пластические массы*. 2009. №1. С. 9–11.
- Осипчик В.С., Смотров С.А., Аристов В.М., Горбунова И.Ю. Реокинетика отверждения модифицированного эпоксидного связующего // *Пластические массы*. 2012. №2. С. 17–19.
- Борносуз Н.В. Реокинетика отверждения эпoxифосфазеновых связующих: дисс. ... кандидата химических наук: 05.17.06. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2021. 154 с.