Олигоуретанэпоксиды на основе изофорондиизоцианата как модификаторы адгезионных свойств эпоксидных клеев

Oligourethaneepoxides based on isophorone diisocyanate as adhesion modifiers for epoxy adhesives

В.Ф. МАТЮШОВ, А.Л. ТОЛСТОВ, Е.В. ЛЕБЕДЕВ

V.F. MATYUSHOV, A.L. TOLSTOV, E.V. LEBEDEV

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, Украина

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

tolstov.aleksandr@rambler.ru

Исследовано влияние новых олигоуретанэпоксидных олигомеров на основе изофорондиизоцианата и олигопропиленгликолей различной молекулярной массы как модификаторов эпоксидных смол. Модифицированные эпоксидные клеевые композиции обладают пониженной вязкостью и высокой адгезией к субстрату, что обеспечивает их применение как адгезивов различного назначения.

Ключевые слова: эпоксидные смолы, олигоуретанэпоксиды, адгезивы, модификация, микрофазовое разделение, свойства

An effect of novel oligourethaneepoxide oligomers based on isophorone diisocyanate and oligo(propylene glycol)s of different molecular masses as modifiers of epoxy resins was evaluated. Modified epoxy adhesives are characterized by reduced viscosity, enhanced adhesion to substrate, that allows to use them in the variety areas of application.

Keywords: epoxy resins, oligourethaneepoxides, adhesives, modification, microphase separation, properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-17-20

Введение

Проблеме улучшения свойств эпоксидных полимеров введением эластомеров посвящены многочисленные исследования. Создание двухфазной структуры отвержденного полиэпоксида, в которой эластомер находится в виде включений нано- и микроуровня, позволяет существенно повысить его деформационные свойства и работу разрушения [1]. Термодинамическая совместимость компонентов определяет фазовое состояние отвержденных композиций [2]. Предложен механизм сопротивления разрастанию трещин модифицированных эпоксидных смол, состоящий в более эффективной диссипации энергии деформации в вершинах трещин [3, 4].

В системах эпоксидная смола – каучук с концевыми эпоксидными и аминогруппами средний размер частиц составляет 1–4 мкм, а линейный размер отдельных частиц эластомерной фазы может достигать 20 мкм. Результатом подобной модификации композиций является заметное повышение энергии разрушения отвержденных образцов при ударе, что обусловлено ростом пластической зоны в вершине трещины вследствие уменьшения предела текучести [5].

В другой работе [6] детально исследовано влияние кинетики сшивки (вулканизации) на механизм разделения фаз. В частности, регулируя скорость сшивки можно направленно менять морфологию несовместимых или частично совместимых полимерных систем, получая мультифазные системы с различной степенью обогащения фаз, регулируя подобным способом характеристики конечных материалов.

В работе [7] сделаны важные заключения о зависимости морфологии от состава и условий приготовления эпоксидных полимеров, модифицированных каучуком. Увеличение температуры сшивки и рост содержания эластомера в смеси приводят к увеличению размера частиц дисперсной фазы. При этом доля дисперсной фазы уменьшается с ростом температуры сшивки. Частицы дисперсной фазы содержат значительное количество эпоксидного полимера, что, в свою очередь, приводит к вторичному фазовому разделению в диспергированных частицах. Вязкость в точке помутнения не зависит от температуры сшивки и первоначальной концентрации эластомера.

Проанализировав известные результаты исследований, можно сформулировать основные требования к эластомерным модификаторам эпоксидных смол.

В первую очередь, модификатор должен быть совместим с исходным эпоксидным полимером, но при этом в некоторой точке до начала желатинизации должно происходить фазовое разделение в системе [8]. Для многих приложений важным условием является использование эпоксидных композиций с пониженной вязкостью. Дешевизна исходных компонентов и простота синтеза модификатора также играют немаловажную роль в конкурентоспособности эпоксидных клеевых композиций.

В настоящей работе исследовано влияние новых эпоксидных олигомеров (ЭПО) как модификаторов эпоксидных смол для создания модифицированных эпоксидных клеевых композиций различного назначения.

Объекты и методы исследования

В качестве исходных компонентов использовали эпоксидную диановую смолу (ЭС) марки ЭП-828 и отвердитель диэтилентриамин (ДЭТА) в эквивалентных количествах. Важным преимуществом выбранных компонентов является их хорошая совместимость между собой и с эластомерными модификаторами в широком диапазоне составов исходной реакционной смеси. Помутнение исходной реакционной системы при отверждении связано с процессом расслоения, который происходит вследствие образования промежуточных продуктов взаимодействия эпоксидного олигомера с низкомолекулярным отвердителем.

Для синтеза эластомерных модификаторов использовали олигопропилендиолы (ОПД) со средневесовой ММ (M_w) равной 1000 (марки Rosopol-1002), 2000 (марки Voranol), 3500 (марки Rosopol-3502), 4000 (марки Rosopol DE 4020), изофорондиизоцианат (ИФДИ), а также глицидол и ЭС для введения в химическую структуру эластомерных модификаторов эпоксидных групп. Очистку ОПД от избыточной флаги проводили сушкой при пониженном давлении до содержания H_2O менее 0,1% масс. Глицидол перегоняли в вакууме. Выбор ИФДИ как изоцианатного компонента обусловлен двумя причинами: (1) большим различием в реакционной способности его изоцианатных групп [9], что исключает вероятность удлинения цепи ЭПО и (2) образованием некристаллизуемых уретановых блоков со слабым взаимодействием, что предполагает пониженную вязкость эпоксидных олигомеров на его основе.

Синтез ЭПО проводили, используя три основных метода – форполимерный (модификатор обозначен индексом Ф), аддуктовый (индекс А), и блочный (индекс Б). При использовании форполимерного метода первоначально проводили взаимодействие ОПД с ИФДИ при молярном соотношении 1:2, после чего в реакционную систему добавляли глицидол с целью введения в олигомер концевых эпоксидных групп.

Согласно аддуктовому методу, на первой стадии синтезировали изоцианат-содержащий аддукт из смеси ИФДИ и глицидолов при их молярном соотношении 1:1, который далее использовали в реакции с ОПД.

В соответствии с блочным методом синтеза, на первой стадии получали форполимер на основе ОПД и ИФДИ, после чего на второй стадии его вводили в избыток (по гидроксильным группам) эпоксидного олигомера. Результатом такого взаимодействия является раствор ЭПО блочной структуры в ЭС. Все стадии уретанообразования проводили в присутствии 0,1% масс. катализатора – дибутилдилаурата олова. Синтезированные модификаторы идентифицировались по ММ использованного ОПД и методу его синтеза: ЭПОА-1000, ЭПОФ-2000, ЭПОА-2000 и т.д.

Адгезионные свойства клеевых композиций оценивали по показателю прочности на сдвиг склеенных плоских стальных пластин (сталь марки Ст-3) без дополнительной обработки на разрывной машине Instron 1122 в соответствии с ДСТУ EN 2692:2005. Вязкость модификаторов и эпоксидных композиций измеряли по методу Хепплера при 25°C. Теплофизические характеристики эпоксидных композиций до и после отверждения определяли, используя метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе TA Instruments DSC Q2000. ИК спектральные исследования проводили в диапазоне волновых чисел 4000–600 см⁻¹ с точностью 0,5 см⁻¹ на приборе Bruker Tensor 37. Измерение оптической прозрачности проводили на УФ-спектрофотометре ULAB 108UV при длине волны 550 нм.

Результаты и их обсуждение

В первую очередь, в данной работе было интересно сравнить вязкость синтезированных ЭПО модификаторов и их смесей с ЭС. В табл. 1 приведены экспериментальные значения вязкости наиболее перспективных с практической точки зрения ЭПО и их смесей с эпоксидным олигомером.

Таблица 1. Состав и характеристики модифицированных эпоксидных композиций.

№ п/п	Модификатор	Соотношение ЭС:ЭПО, масс.ч.	Вязкость, Па·с	Адгезия, МПа
1	ЭПОА-1000	0:100	160	–
2		85:15	20	11,4
3		70:30	29	13,3
4	ЭПОФ-2000	0:100	31,9	1,3
5		85:15	15,3	9,7
6		0:100	34,7	–
7	ЭПОА-2000	85:15	15	10,6
8		70:30	17	20,1
9	ЭПОФ-3500	0:100	15,8	–
10	ЭПОА-3500	0:100	15,8	–
11		85:15	14,7	13,5
12		70:30	15,2	16,2
13	ЭПОА-4000	0:100	13,0	–
14		85:15	13,6	12,6
15		70:30	14,7	10,0
16	ЭПОБ-4000 ¹⁾	85:15	23,8	18,0
17	ЭПОБ-4000 ²⁾	85:15	28,4	19,9

¹⁾ на основе ИФДИ;

²⁾ на основе ТДИ (смесь 2,4-/2,6-изомеров 80:20 масс.)

Вязкость синтезированных ЭПО увеличивается с уменьшением молекулярной массы олигопропилендиолов, использованных для их синтеза (рис. 1).

Это связано с ростом концентрации уретановых групп в ряду модификаторов *обр.13* < *обр.10* < *обр.6* < *обр.1* (табл. 1). Однако при этом фактор влияния концентрации полярных групп превалирует над снижением общей молекулярной массы ЭПО.

Рис. 1. Зависимость вязкости синтезированных эпоксидных модификаторов от ММ олигопропилендиола.

Метод получения ЭПО (форполимерный, аддуктовый) практически не оказывает влияния на вязкость модифицированных данными олигомерами эпоксидных смол (*обр.5* и *обр.7*). Показатели вязкости олигомерных модификаторов, полученных на основе олигопропилендиолов с ММ 3500 и 4000, а также их смесей с ЭС имеют близкие значения и вполне соизмеримы с вязкостью исходной эпоксидной смолы (13,7 Па·с).

Блочный способ синтеза ЭПО, заключающийся во взаимодействии форполимера с концевыми изоцианатными группами с гидроксильными группами ЭС (*обр.16* и *обр.17*), приводит к получению более вязких смесей при одинаковой концентрации эластомерной составляющей.

Необходимо отметить, что все ЭПО и их смеси с эпоксидным олигомером, кроме ЭПОА-1000, прозрачны после приготовления и сохраняют стабильность при длительном хранении. Композиции на основе ЭПОА-2000 мутнеют через 6 месяцев хранения при комнатной температуре, однако после перемешивания при температуре 40–50°C приобретают исходную прозрачность. Остальные модификаторы и их смеси с эпоксидной смолой при хранении своих характеристик не изменяют.

Отверждение ЭПО и модифицированных эпоксидных систем проводили с помощью алифатических аминов (ДЭТА) при 22°C с последующим доотверждением при температуре 120°C в течение 4 ч. При введении отвердителя в ЭПО или его смесь с ЭС при комнатной температуре первоначально образуется прозрачная система, которая по мере взаимодействия эпоксидных групп олигомеров и аминогрупп отвердителя необратимо теряет прозрачность. Кинетику процесса отверждения исследовали спектральными методами.

Изменение прозрачности образцов исходной и модифицированной ЭС в виде пленок толщиной 20 мкм в процессе отверждения оценивали в видимой области спектра при длине волны 550 нм (рис. 2а). Видно, что на начальном этапе отверждения (< 1 ч) заметных изменений прозрачности композиций не наблюдается. Однако в дальнейшем (> 1,5 ч) для модифицированной системы отмечается резкая потеря прозрачности, основной эффект которой наблюдается во временном интервале 3–6 ч после начала отверждения. В то же время для немодифицированной ЭС данного эффекта не наблюдается, и отвержденный эпоксидный полимер остается прозрачным. Для полностью отвержденной ЭС и ее модифицированного аналога степень поглощения излучения с $\lambda = 550$ нм составляет 25 и 73% соответственно, что обусловлено различной степенью микрогетерогенности систем.

На рис. 2б показана кинетика отверждения исходной ЭС и ее модифицированного аналога при «холодном» отверждении. Концентрацию эпоксидных групп рассчитывали по данным ИК-спектральных исследований по изменению интегральной интенсивности полосы поглощения при 916 см⁻¹. При отверждении немодифицированной ЭС закономерность изменения концентрации эпоксидных групп носит экспоненциальный характер. Суще-

ственный расход эпоксидных групп наблюдается в течение первых 24 ч и достигает 27%, тогда как в дальнейшем уменьшение концентрации эпоксидных групп не превышает 11% за 24 ч. Через 7 суток «холодного» отверждения концентрация эпоксидных групп достигает 39,5% с тенденцией к медленному уменьшению (~2% на каждые последующие 24 ч). Для модифицированной композиции в течение первых 24 ч расход эпоксидных групп достигает 40 %, тогда как далее реакция протекает очень медленно ($\Delta C_{\text{эпоксид}} \sim 0,5\%$ на каждые последующие 24 ч). Необходимо отметить, что для модифицированной эпоксидной системы точка помутнения (активизация процессов микрофазового разделения) происходит на начальном этапе реакции, когда конверсия эпоксидных групп составляет менее 8%.

Рис. 2. Изменение прозрачности пленок (во вставке – микрофотография среза образца модифицированной ЭС) (а) и концентрации эпоксидных групп (б) со временем при «холодном» отверждении эпоксидных композиций (15°C): ЭС (1), ЭС/ЭПОА-4000 = 85:15 (2).

Согласно результатам морфологических исследований (рис.2а, вставка), проведенных методом оптической микроскопии, на микрофотографии среза модифицированной эпоксидной композиции состава ЭС:ЭПОА-4000 = 85:15 масс.ч видна четко выраженная микрогетерогенная структура системы, средний размер дисперсной фазы которой составляет $4,2 \pm 0,2$ мкм. Отвержденная немодифицированная ЭС обладает гомогенной структурой, для которой наличие фазовой неоднородности может быть связано только с изменением условий отверждения.

Образование микрогетерогенной структуры в композициях на основе модифицированной ЭС подтверждается данными ДСК (рис. 3).

Анализ теплофизических свойств был проведен на примере *обр. 7* и *обр. 14* (см. табл. 1) с соотношением ЭС:ЭПО = 85:15 (масс.ч.), отвержденных ДЭТА при температуре 120°C. На кривых ДСК отвержденных композиций наблюдается два перехода стеклования ($T_{\text{ст}}$), соответствующие расстекловыванию олигоэфирной (ОПД) фазы (низкотемпературный переход в диапазоне -60...-75°C) и

эпоксидной матрицы (100...120°C), отвержденной ДЭТА (высокотемпературный переход). Для сравнения приведена термограмма ДСК немодифицированной ЭС, отвержденной ДЭТА в аналогичных условиях. Сравнительный анализ $T_{\text{ст}}$ матрицы показал, что у отвержденной ЭС и ее смесей с ЭПО указанный релаксационный переход лежит в одном температурном диапазоне, что свидетельствует о высокой степени фазового разделения компонентов систем в процессе их отверждения (ЭС и ЭПО). При этом рост $T_{\text{ст}}$ при введении ЭПО пропорционален концентрации уретановых групп в смеси и обусловлен высокой степенью взаимодействия между полярными уретановыми группами ЭПО и эпоксидной матрицей. Температурное положение $T_{\text{ст}}$ олигоэфирной составляющей непосредственно связано с M_n ОПД, а изменение удельной теплоемкости ΔC_p в этой области – с различием в степени микрофазового разделения компонентов смешанной системы.

Рис. 3. ДСК термограммы образцов отвержденных эпоксидных композиций: ЭС (1), ЭС/ЭПОА-2000 (2) и ЭС/ЭПОА-4000 (3).

Характерная для отвержденных модифицированных эпоксидных композиций зависимость прочности адгезионных соединений на сдвиг к металлу (сталь Ст-3) от содержания олигомерного модификатора ЭПОФ-2000 отражена на рис. 4. Кривая зависимости проходит через максимум при содержании ЭПО 30–50 масс.ч. Для остальных образцов эпоксидных модификаторов адгезионные характеристики приведены в табл. 1. В целом модифицирование эпоксидного олигомера введением ЭПО приводит к заметному увеличению адгезионной прочности соединений при содержании модификатора до 50%. При этом показатель прочности адгезионного соединения, полученный при использовании исходной ЭС, отвержденной в аналогичных условиях, равен 7,8 МПа, что заметно меньше, чем для модифицированных систем.

Рис. 4. Зависимость адгезионной прочности модифицированной ЭС от содержания модификатора.

Наиболее близкими к оптимальным значениям вязкости и адгезионной прочности являются образцы на основе модификаторов ЭПО-2000 и ЭПО-3500 с содержанием модифицирующей добавки

до 30 масс.ч. Синтез ЭПО путем введения изоцианат-содержащего форполимера в ЭС (*обр. 16 и обр. 17*) приводит к росту адгезионной прочности композиций, однако при этом наблюдается рост вязкости модифицированной системы, что может усложнить технологию их применения.

Проведенные исследования позволили на основе эпоксидной смолы ЭП-828 и синтезированного модификатора ЭПО-4000 разработать эпоксидный клей со следующими характеристиками (в скобках указаны характеристики композиции без модификатора ЭПО-4000):

- вязкость по Хепплеру, Па·с	2,6 (13,7)
- адгезионная прочность на сдвиг, МПа	
при «горячем» отверждении (120°C/4 ч)	23,0 (14,6)
при «холодном» отверждении (15°C/7 сут)	16,7 (11,0)

Литература

- Кулик Т.А., Кочергин Ю.С., Липская В.А., Гончарова О.В., Высоцкая Г.В., Веселовский Р.А., Зайцев Ю.С., Аскадский А.А. Исследование физико-механических и релаксационных свойств модифицированных каучуками эпоксидных композиций // Композиционные полимерные материалы. 1983. №19. С. 11–14.
- Рогинская Г.Ф., Волкова В.П., Чалых А.Е., Матвеева В.В., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. О механизме формирования структуры эпоксидно-каучуковых композиций // Докл. АН СССР. 1980. Т.252. №2. С. 402–405.
- Kinloch A.J., Shaw S.J., Tod D.A., Hunston D.L. Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy: 1. Microstructure and fracture studies // Polymer. 1983. Vol.24. Iss.10. P. 1341–1354.
- Kinloch A.J., Shaw S.J., Hunston D.L. Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy: 2. Failure criteria // Polymer. 1983. Vol.24. Iss.10. P. 1355–1363.
- Hwang J.-F., Manson J.A., Hertzberg R.W., Miller G.A., Sperling L.H. Structure-property relationships in rubber-toughened epoxies // Polym. Eng. Sci. 1989. Vol.29. Iss.20. P. 1466–1476.
- Hsieh H.S.-Y. Morphology and properties control on rubber-epoxy alloy systems // Polym. Eng. Sci. 1990. Vol.30. Iss.9. P. 493–510.
- Verchere D., Pascault J.P., Sautereau H., Moschiar S.M., Riccardi C.C., Williams R.J.J. Rubber-modified epoxies. II. Influence of the cure schedule and rubber concentration on the generated morphology // J. Appl. Polym. Sci. 1991. Vol.42. P. 701–716.
- Varley R.J. Toughening of epoxy resin systems using low-viscosity additives // Polym. Int. 2004. Vol.53. P. 78–84.
- Zhang S., Cheng L., Hu J. NMR studies of water-borne polyurethanes // J. Appl. Polym. Sci. 2003. Vol.90. P. 257–260.