

**Модификация эпоксидной смолы ЭД-20 поливинилформальэтилатем****Modification of ED-20 epoxy resin with polyvinyl formal ethylal***Н.В. КОСТРОМИНА, Ю.В. ОЛИХОВА, ХЛАИНГ ЗО У, В.С. ОСИПЧИК, Т.П. КРАВЧЕНКО**N.V. KOSTROMINA, YU.V. OLIKHOVA, KHLAING ZO U, V.S. OSIPCHIK, T.P. KRAVCHENKO*

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

nkostromina@muctr.ru

Одним из методов повышения ударной вязкости материалов на основе эпоксидных смол является модификация термопластами. В работе представлены экспериментальные данные по влиянию поливинилформальэтилата (винифлекса) и различных режимов отверждения на ударную вязкость композиций на основе ЭД-20. Проанализирован механизм модифицирования ЭД-20 винифлексом. Полученные данные необходимы для разработки отечественной технологии производства ударопрочных пластиков.

**Ключевые слова:** эпоксидная смола, модификатор, поливинилформальэтилат (винифлекс), термообработка, ударная вязкость

One of the methods for increasing the impact toughness of materials based on epoxy resins is modification with thermoplastics. The paper presents experimental data on the effect of polyvinyl formal ethylal (Vinyflex) and various curing modes on the toughness of compositions based on ED-20. The mechanism for modifying ED-20 with Vinyflex was analyzed. The data obtained are necessary for the development of domestic technology for the production of impact-resistant plastics.

**Keywords:** epoxy resin, modifier, polyvinyl formal ethylal (Vinyflex), heat treatment, impact strength

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-56-58

*Введение*

Эпоксидные материалы и материалы на основе поливинилацеталей имеют высокие эксплуатационные свойства и широко используются для производства высококачественных покрытий. Поливинилацетали как самостоятельный класс органических полимеров имеют большое техническое значение. Каждый из упомянутых типов полимеров имеет свои преимущества и недостатки: эпоксидные смолы обладают высокой химической стойкостью, твердостью, адгезией к полярным поверхностям и высокими диэлектрическими характеристиками, но они уступают материалам на основе поливинилацеталей по стойкости к ароматизированному топливу, адгезии к алюминию и цветным металлам, ударной вязкости. С другой стороны, материалы на основе поливинилацеталей уступают эпоксидной смоле по прочности и твердости. Наибольшее распространение в промышленности получили поливинилформаль, поливинилэтилат, поливинилформальэтилат, поливинилбутираль и поливинилбутиральфурфураль.

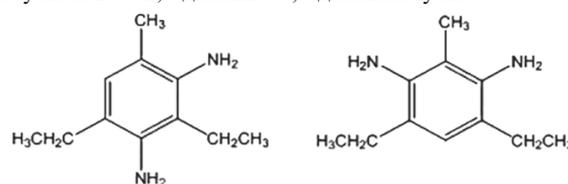
Существуют различные способы взаимной модификации реактопластов и термопластов, которые в настоящее время представлены в многочисленных публикациях, количество которых продолжает расти [1–5]. Возможно растворение термопласта в терморезактивной матрице, а в процессе отверждения – выделение термопласта в отдельную фазу. На свойства отвержденных композиций существенное влияние оказывают размеры и характер распределения термопластичной фазы в полимерной матрице, режим отверждения, возможность химического взаимодействия между термопластом и реактопластом [3–5].

В современной научно-технической литературе представлены, в основном, сведения по фенолформальдегидным смолам, модифицированным поливинилацетатами [1, 6, 7]. Представленная информация по эпоксидным смолам, модифицированным поливинилацетатами, носит отрывочный характер [8, 9]. Возможность варьирования в широких пределах физико-химических, технологических и прочностных свойств эпоксидных олигомеров не только позволяет использовать поливинилацетали при создании функциональных композиций, но и дает возможность вести направленную разработку материалов, обладающих комплексом требуемых

характеристик. Поэтому цель работы – исследование влияния поливинилформальэтилата (винифлекса) и температурных режимов отверждения на ударную вязкость эпоксидных композиций.

*Объекты и методы исследования*

В работе для изготовления композиций использовалась эпоксидиановая смола марки ЭД-20 с массовой долей эпоксидных групп 21,3% производства ФКП «Завод им. Я.М. Свердлова», г. Дзержинск (ГОСТ 10587-84); в качестве модификатора – винифлекс производства ФГУП «НИИ полимеров» (ГОСТ 15874-81): массовая доля формальных групп 18–21%, массовая доля этилальных групп 18–20%. Винифлекс использовали в виде 10% раствора в этаноле. Для отверждения применяли ароматический аминный отвердитель DETDA 80 – диэтилтолуолдиамин, производитель Lonza Ltd (Швейцария), в соотношении: на 100 мас.ч. ЭД-20 – 12 мас.ч. DETDA 80. DETDA 80 является смесью 80% 2,4-диамино-3,5-диэтилтолуола и 20% 2,6-диамино-3,5-диэтилтолуола:



Ударную вязкость материалов определяли на приборе Динстат. Для испытаний применялись прямоугольные образцы размером 15×10×(2,0–3,0) мм. Время гелеобразования определяли на приборе Gel Timer, принцип работы которого основан на том, что алюминиевый стержень совершает движения вверх-вниз в пробирке с образцом, помещенной в нагревательный элемент. Когда происходит затвердевание образца, пробирка поднимается вверх вместе со стержнем. При этом останавливают таймер, запущенный в начале процесса, и фиксируют время. Термомеханические кривые были построены с помощью термомеханического анализатора TA Instruments TMA, в котором для пенетрационного эксперимента использован зонд с небольшим тонким наконечником, чтобы сфокусировать приложенную нагрузку на небольшой площади поверхности образца. Динамический механический анализ проводили на

анализаторе фирмы Mettler Toledo (Швейцария). Структуру отверженных композиций изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL 1610LV с энергодисперсионным спектрометром для электронно-зондового микроанализа SSD X-Max Inca Energy (JEOL, Япония; Oxford Instruments, Великобритания).

В связи с тем, что разрабатываемые материалы планируется использовать в препреговой технологии, в работе исследовали динамику изменения степени отверждения композиций при различных температурах методом экстракции в аппарате Сокслета.

#### Результаты их обсуждения

Для отработки технологии получения образцов на основе модифицированной эпоксидной смолы на основании ранее проведенных работ было предложено несколько ступенчатых режимов отверждения [8, 9]. При разработке режима отверждения учитывалось влияние интенсивного нагрева и проведения процесса отверждения в областях высоких температур, которые могут способствовать образованию напряженных структур и термоокислительной деструкции винифлекса.

Отверждение композиций проводилось ступенчато, нагреванием в течение 1 ч при температуре 80° и 2 ч при температуре 120°С (1 режим) и нагреванием в течение 1 ч при температуре 80°С, 1 ч при температуре 120° и 1 ч при 140°С (2 режим). Иллюстрация режимов отверждения представлена на рис. 1. Также отверждение проводили, выдерживая композиции при 140°С в течение 3 ч (режим 3).

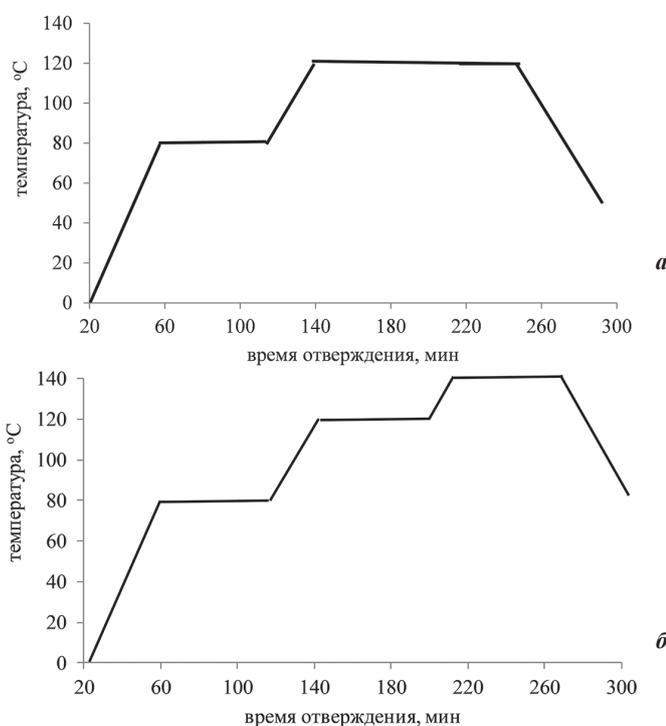


Рис. 1. Режимы отверждения композиций на основе ЭД-20: а) режим отверждения 1: 1 ч при 80°С, 2 ч при 120°С; б) режим отверждения 2: 1 ч при 80°С, 1 ч при 120°С, 1 ч при 140°С.

В результате проведенных исследований по отработке технологии отверждения образцов было установлено, что режим 2 является наиболее приемлемым. Ударная вязкость образцов, полученных по данному режиму, на 20–25% выше, чем у образцов, изготовленных по режиму 1 (рис. 2). По-видимому, дополнительная температурная ступень вблизи температуры стеклования способствует образованию более однородной структуры в полимере и уменьшает внутренние напряжения.

Характерно, что отверждение композиций при температуре 140°С, которая соответствует быстрому переходу полимера в гелеобразное состояние, приводит в итоге к снижению ударной вязкости на 25–40%.

В процессе стеклования изменяются свойства реактопластов, что даёт возможность измерять параметры данного перехода различными методами. Процесс стеклования сопровождается изменениями таких свойств материала, как теплоёмкость, коэффициент линейного расширения, модуль эластичности, газопроницаемость, диэлектрическая константа, свободный объём и многих других.

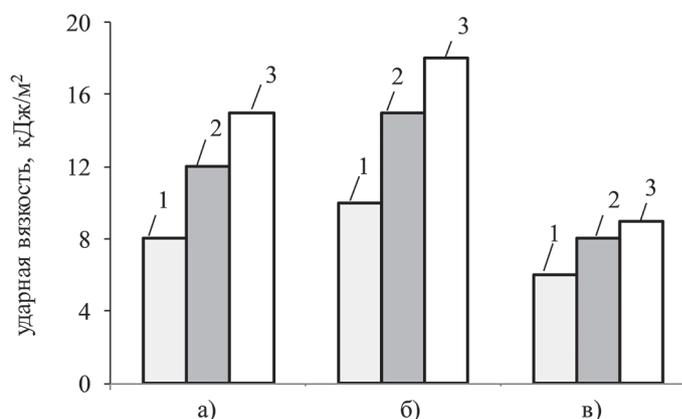


Рис. 2. Ударная вязкость исследуемых композиций при различных режимах отверждения: а) режим отверждения 1: 1 ч при 80°С, 2 ч при 120°С; б) режим отверждения 2: 1 ч при 80°С, 1 ч при 120°С, 1 ч при 140°С; в) режим отверждения 3 ч при 140°С. Состав композиций: 1 – ЭД-20 + DETDA 80; 2 – ЭД-20 + DETDA 80 + 10 мас.ч. винифлекс; 3 – ЭД-20 + DETDA 80 + 5 мас.ч. винифлекс.

Температура стеклования не является строго определённой температурой – это некоторый интервал температур, поэтому определяют среднюю температуру этого интервала, которая зависит от температурно-временного режима отверждения, плотности сшивки и т.д. На рис. 3 и 4 приведены температурные зависимости деформации и модуля упругости ( $E$ ) отвержденных композиций: исходной и модифицированных винифлексом.

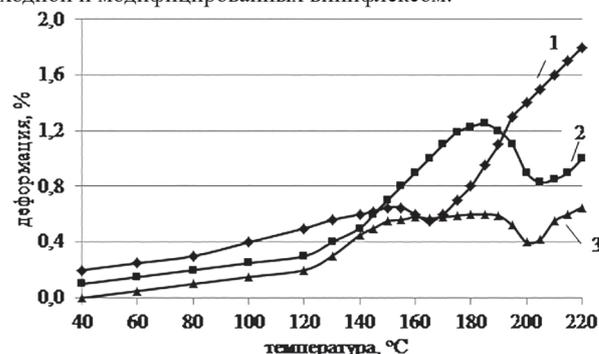


Рис. 3. Температурные зависимости деформации исходной и модифицированных (с разделением фаз и без) композиций: 1 – ЭД-20 + DETDA 80; 2 – ЭД-20 + DETDA 80 + 10 мас.ч. винифлекс; 3 – ЭД-20 + DETDA 80 + 5 мас.ч. винифлекс.

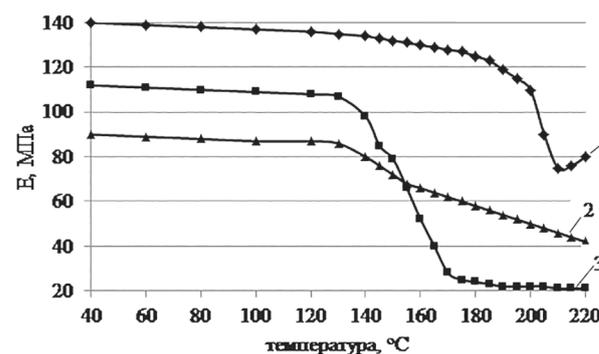


Рис. 4. Температурные зависимости модуля упругости исходной и модифицированных (с разделением фаз и без) композиций: 1 – ЭД-20 + DETDA 80 + 10 мас.ч. винифлекс; 2 – ЭД-20 + DETDA 80; 3 – ЭД-20 + DETDA 80 + 5 мас.ч. винифлекс.

Как видно из приведённых на рис. 3 и 4 данных, температура стеклования модифицированных композиций превышает температуру стеклования исходной композиции, что, вероятно, можно объяснить протеканием процесса отверждения винифлекса при выделении его в отдельную фазу.

Косвенно это подтверждается наличием максимумов на термомеханических кривых модифицированных композиций: при нагревании выше температуры стеклования наблюдается доотверждение, которое может быть вызвано химическими превращениями в винифлекс.

Методом сканирующей электронной микроскопии была исследована структура образцов отвержденных композиций. На рис. 5б

изображена микроструктура модифицированного образца, содержащего 10 мас.ч. винифлекса.

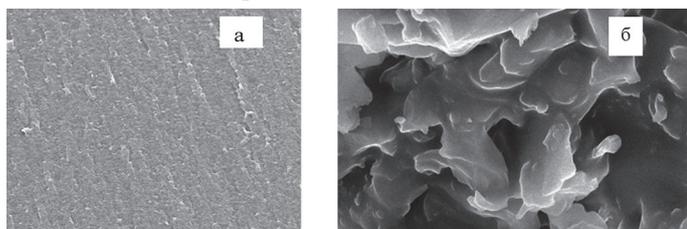


Рис. 5. Микрофазовая структура отверждённой модифицированной композиции,  $\times 6000$ :

а) ЭД-20 + DETDA 80; б) – ЭД-20 + DETDA 80 + 10 мас.ч. винифлекс.

Как видно из полученных данных, модифицированная эпоксидная композиция имеет изотропную микрофазовую структуру, которая образована агрегатами дисперсных частиц (светлые участки), равномерно распределенными в дисперсионной среде (темные участки).

Режим термообработки полуфабрикатов для формования (препрегов) подбирается в зависимости от растворителя для достижения необходимых параметров: липкости, драпируемости, жизнеспособности. В работе исследовалось влияние различных температур конвективной термообработки на свойства исходной и модифицированных композиций (рис. 6 и 7).

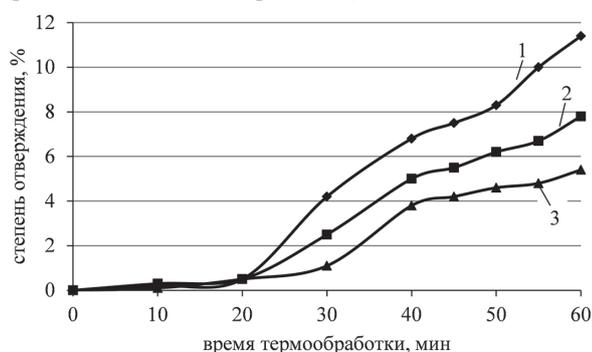


Рис. 6. Зависимость степени отверждения исходной и модифицированных композиций от времени термообработки при 100°C: 1 – ЭД-20 + DETDA 80; 2 – ЭД-20 + DETDA 80 + 5 мас.ч. винифлекс; 3 – ЭД-20 + DETDA 80 + 10 мас.ч. винифлекс.

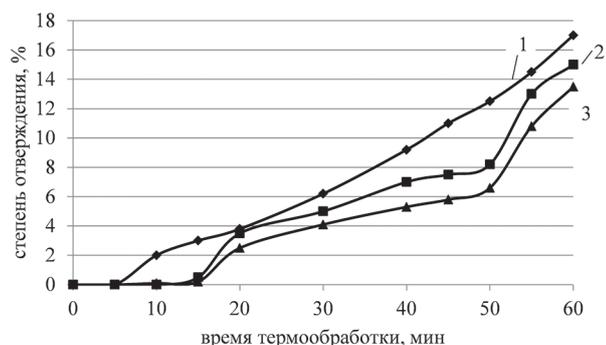


Рис. 7. Зависимость степени отверждения исходной и модифицированных композиций от времени термообработки при 120°C: 1 – ЭД-20 + DETDA 80; 2 – ЭД-20 + DETDA 80 + 5 мас.ч. винифлекс; 3 – ЭД-20 + DETDA 80 + 10 мас.ч. винифлекс

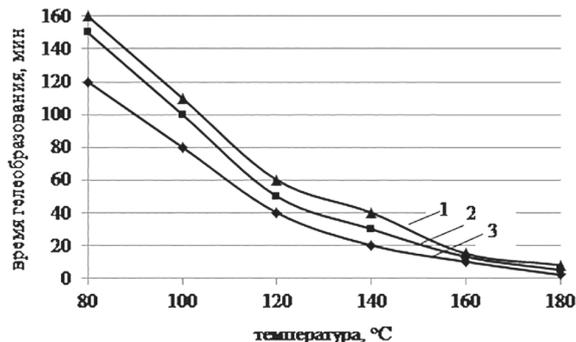


Рис. 8. Зависимость времени гелеобразования исходной и модифицированных композиций от температуры: 1 – ЭД-20 + DETDA 80 + 10 мас.ч. винифлекс; 2 – ЭД-20 + DETDA 80 + 5 мас.ч. винифлекса; 3 – ЭД-20 + DETDA 80.

При конвективной термообработке при 100°C степень отверждения более 5% достигается не менее чем через 40 минут в зависимости от содержания модификатора. Как видно из рис. 6 и 7 введение винифлекса замедляет процесс отверждения. При температуре 120°C процесс отверждения протекает более интенсивно. Следует отметить, что в промышленных условиях целесообразно проводить термообработку препрегов при более высоких температурах (ввиду необходимости малого времени пребывания препрега в сушильной камере).

Данные о степени отверждения композиций позволяют прогнозировать необходимую степень отверждения связующего в препрегах в зависимости от температуры и времени сушки.

Зависимость времени гелеобразования исходной и модифицированных композиций от температуры представлена на рис. 8.

Модификация эпоксидной смолы винифлексом позволяет значительно уменьшить скорость отверждения эпоксидной смолы, благодаря чему в процессе формования армированных пластиков по препреговой технологии становится возможным более полно удалить растворитель.

#### Заключение

На основании проведённых исследований показано, что материалы на основе ЭД-20, модифицированной винифлексом, сочетают достоинства и эпоксидных смол, и поливинилацеталей, и являются достаточно ударопрочными. Температурный режим отверждения определяет особенности фазового разделения, а, следовательно, размер частиц дисперсной фазы. Температурный режим отверждения оказывает существенное влияние на ударную вязкость полимерных композиций. При оптимальном режиме отверждения ударная вязкость эпоксидной композиции, модифицированной 5 мас.ч. винифлекса, повышается более чем в два раза.

#### Литература

- Синяков С.Д., Застрогина О.Б., Павлюк Б.Ф. Композиции на основе фенолформальдегидных смол, модифицированных поливинилацетатами (обзор) // Новости материаловедения. Наука и техника. – 2018. – №1–2 (29). С. 56–67.
- Brantseva T.V., Antonov S.V., Smirnova N.M., Solodilov V.I., Korohin R.A., Gorbunova I.Y., Shapagin A.V. Epoxy modification with poly(vinyl acetate) and poly(vinyl butyral). I. Structure, thermal, and mechanical characteristics // Journal of Applied Polymer Science. – 2016. – Т. 133. – № 41. – С. 44081.
- Кольшкин В.А., Тузова С.В., Кравченко Т.П., Коротеев В.А., Казаков С.И., Кербер М.Л., Дорошенко Ю.Е., Горбунова И.Ю. Изучение влияния условий отверждения на свойства клеев на основе эпоксидных олигомеров // Пластические массы. – 2013. – № 10. – С. 24–26.
- Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Шустов М.В. Особенности поведения эпоксидных связующих, модифицированных термопластом // Пластические массы. – 2003. – № 12. – С. 38–41.
- Сопотов Р.И., Зюкин С.В., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Дорошенко Ю.Е., Кравченко Т.П., Ильин В.И., Тузова С.Ю. Реакнетика отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20, модифицированного полисульфоном и полиэфиримидом // Пластические массы. – 2015. – № 11–12. – С. 7–9.
- Шуклина О.В., Лукина Н.Ф. Свойства нового теплостойкого клея ВС-10Т-У // Клеи. Герметики. Технологии. – 2012. – №5. – С. 8–9.
- Застрогина О.Б., Швец Н.И., Серкова Е.А., Вешкин Е.А. Пожаробезопасные материалы на основе фенолформальдегидных связующих // Клеи. Герметики. Технологии. – 2017. – №7. – С.22–27.
- Елбакиева А.В., Хлаинг Зо У, Трегубенко М.В., Костромина Н.В., Ивашкина В.Н. Свойства эпоксидных связующих, модифицированных поливинилформальдегидом // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. – № 6 (202). – С. 32–34.
- Малаховский С.С., Хлаинг Зо У, Репина А.А., Костромина Н.В. Модифицированные связующие на основе эпоксидного олигомера, устойчивые к повышенным ударным нагрузкам // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33. – № 6 (216). – С. 59–61.