

Эпоксидные смолы для полимерных материалов с повышенной теплостойкостью

Epoxy resins for high temperature resistant polymer materials

М.С. КЛЕБАНОВ

M.S. KLEBANOV

Акционерное общество «Институт пластмасс имени Г.С.Петрова», Москва
G.S. Petrov Institute of Plastics, Moscow
msk117@yandex.ru

В обзоре рассмотрены эпоксидные смолы, производимые зарубежными компаниями, а также разрабатываемые в зарубежных исследовательских организациях, обеспечивающие получение полимеров с высокой температурой стеклования.

Ключевые слова: эпоксидные смолы, температура стеклования

The review of epoxy resins, produced by foreign companies and developed in foreign research institutions, which provide high temperature resistant polymers.

Keywords: epoxy resins, glass transition temperature

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-60-63

Мировое производство эпоксидных смол превышает 3 млн т/год и непрерывно увеличивается. В России промышленное производство эпоксидных смол отсутствует, в незначительных количествах эпоксидные смолы производят некоторые относительно небольшие компании.

Примерно 70–75% мирового производства смол составляют смолы на основе бисфенола А (4,4'-диоксифенилпропана), в России их называют «эпоксидно-диановые» смолы. Полимерные материалы на основе эпоксидно-диановых смол имеют комплекс высоких физико-механических, диэлектрических, адгезионных и других свойств, благодаря чему эти смолы находят широчайшее применение во многих отраслях промышленности – лакокрасочной, электротехнике и электронике, машиностроении и др. Недостатком эпоксидно-диановых смол является невысокая теплостойкость: температура стеклования полимеров на основе эпоксидно-диановых смол, даже с применением наиболее теплостойких отвердителей, не превышает 150°C, что недостаточно для применения в таких областях как авиация, ракетно-космическая техника, в ряде случаев – электроника.

Более теплостойкими являются полимерные материалы на основе эпоксидированных фенольных или орто-крезольных новолаков. Такие смолы производятся практически всеми ведущими мировыми компаниями – производителями эпоксидных смол. Однако теплостойкость полимерных материалов на основе эпоксиноволаков ненамного выше, чем на основе эпоксидно-диановых смол.

Проблема создания эпоксидных смол для получения полимерных материалов с теплостойкостью порядка 200°C и выше всегда была в центре внимания исследовательских организаций. Ещё в СССР в 70–80-х годах прошлого века был разработан и выпускался в промышленном или опытно-промышленном масштабе ряд эпоксидных смол для материалов повышенной теплостойкости. Это смолы марок УП-610 на основе пара-аминофенола, ЭТФ на основе трифенола, УП-688 на основе 4,4'-диаминодифенилметана, ЭХД на основе 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана, смолы на основе циануровой кислоты марок ЭЦ, ЭЦН, ЭЦК. В настоящее время эти смолы под такими или другими названиями в небольших количествах выпускают в России компании ЗАО «Химэкс Лимитед» (г. Санкт-Петербург), ООО «Дорос» (г. Ярославль). В институте УкрНИИПластмасс (г. Донецк), который был головным институтом СССР по проблеме «эпоксидные смолы и материалы на их основе» (за исключением лакокрасочных), во второй половине 80-х годов был разработан и производился в опытно и опытно-промышленном масштабе ряд новых эпоксидных смол, позволяющих получать полимерные материалы с теплостойкостью до 300°C, однако с распадом СССР все

новые разработки были утеряны. В настоящее время исследования в области создания эпоксидных смол для материалов повышенной теплостойкости в России не проводятся.

Несмотря на то, что проблеме эпоксидных смол посвящен ряд монографий и обзоров, например [1–7], эпоксидным смолам для теплостойких полимерных материалов уделено недостаточно внимания.

Целью настоящей работы является обзор производимых зарубежными компаниями эпоксидных смол для материалов с повышенной теплостойкостью, а также исследований, опубликованных в открытой печати в данной области.

Наиболее известными эпоксидными смолами для получения теплостойких материалов являются смолы на основе аминифенолов. Эпоксидные смолы на основе пара-аминофенола формулы I производятся многими зарубежными компаниями. Марки смол и компании-изготовители приведены в таблице 1. Смолы являются аналогами российской (советской) смолы марки УП-610. Несмотря на то, что смолы на основе пара-аминофенола разработаны почти полвека назад, они находят широкое применение для изготовления полимерных композиционных материалов без использования растворителей благодаря невысокой вязкости. В России смола УП-610 входит в состав ряда связующих для композитов, применяемых в авиации [8, 9]. Полимерные материалы обладают повышенной теплостойкостью. Так, согласно данным компании Huntsman Advanced Materials (H.Adv.Mat.), температура стеклования (T_g) полимера, полученного отверждением смолы Araldite MY 0500 4,4'-диаминодифенилсульфоном (ДДС), составляет примерно 250°C (метод ДМА). Компания H.Adv.Mat. выпускает также смолу на основе мета-аминофенола формулы II под маркой Araldite MY 0600. Полимеры на её основе имеют T_g на 20 градусов ниже, при этом более высокий модуль.

Так как для производства композиционных материалов без применения растворителя важное значение имеет вязкость смолы, компания H.Adv.Mat. производит дистиллированные смолы на основе аминифенолов – марки, соответственно, Araldite MY 0510 и Araldite MY 0610. Как видно из таблицы 1, вязкость дистиллированных смол существенно ниже.

Из таблицы также следует, что смолы всех зарубежных производителей имеют существенно более низкую вязкость, чем смола УП-610.

В работе [11] методом ДМА изучена теплостойкость полимеров, полученных отверждением эпоксидных дистиллированных смол формулы I и II (Araldite MY 0510 Araldite MY 0610) с помощью ДДС и 3,3'-диаминодифенилсульфона (3,3'-ДДС). Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 1. Характеристики эпоксидных смол на основе аминофенолов.

Марка смолы	Эпоксидный эквивалент, г/экв. (эпоксидное число, %)	Вязкость (25°C), Па·с	Фирма-производитель
Araldite MY 0500 (пара-аминофенол)	100–115 (43,0–37,4)	2,0–5,0	Huntsman Advanced Materials
Araldite MY 0600 (мета-аминофенол)	101–111 (42,6–38,7)	7,0–13,0	
Araldite MY 0510 (дистиллированная)	96–106 (44,8–40,6)	0,55–0,85	
Araldite MY 0610 (дистиллированная)	94–102 (45,7–42,2)	1,5–4,8	
jER 630 (пара-аминофенол)	90–105 (47,8–40,9)	5,0–10,0	Mitsubishi Chemical Corporation
0785 (пара-аминофенол)	105–125 (40,9–34,4)	3,5–7,5	Nantong Xingchen Synthetic Material Co., Ltd.
УП-610 по ТУ 2225-606-11131395-2003 (пара-аминофенол)	Эпоксидное число не менее 33% (соответственно, эпоксидный эквивалент не более 130)	10–11*	

* Показатель вязкости в ТУ не предусмотрен, данные из работы [10].

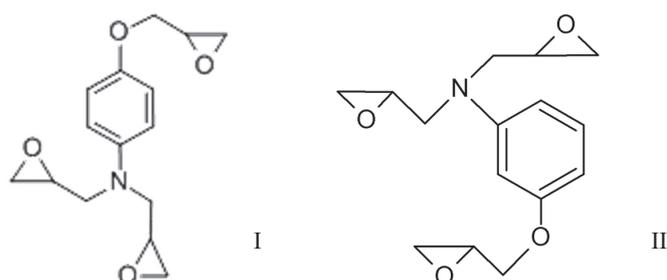
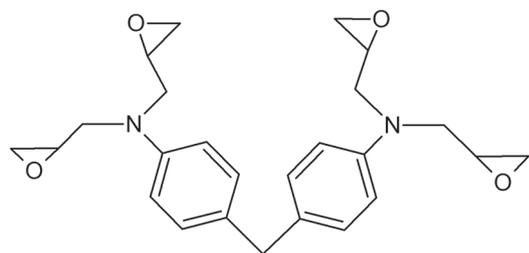


Таблица 2. Температура стеклования полимеров на основе эпоксидных смол формул I и II, отвержденных изомерными диаминодифенилсульфонами.

Смола	Отвердитель	T_g , °C
I	ДДС	270
I	3,3-ДДС	231
II	ДДС	237
II	3,3-ДДС	212

Сравнивая приведенные в таблице 2 данные с данными компании H.Adv.Mat, можно отметить, что полимеры на основе дистиллированных смол имеют несколько более высокую теплостойкость.

Ещё одним типом эпоксидных смол, широко применяемых в аэрокосмической технике в качестве компонента теплостойких связующих для композиционных материалов, являются тетраглицидиловые производные 4,4'-диаминодифенилметана формулы III.



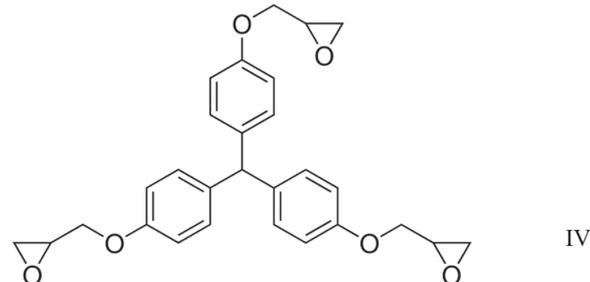
III

Смола формулы III производится многими зарубежными фирмами, являются аналогами выпускавшейся в СССР в опытно-промышленном масштабе смолы марки УП-688 по ТУ 6-10-20-88.

Таблица 3. Характеристики эпоксидных смол на основе 4,4'-диаминодифенилметана.

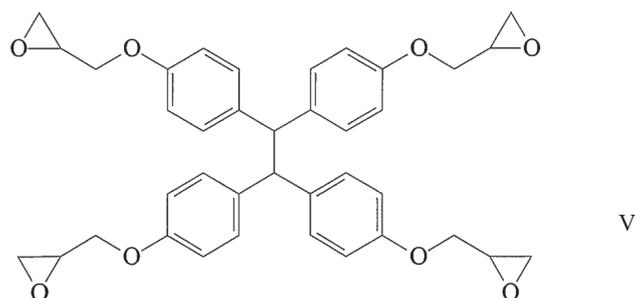
Марка смолы	Эпоксидный эквивалент, г/экв. (эпоксидное число, %)	Вязкость (50°C), Па·с	Фирма производитель
Araldite MY 720 Araldite MY 721	117–134 (36,7–32,1) 109–116 (39,4–37,1)	8,0–18,0 3,0–6,0	Huntsman Advanced Materials
jER 604 0775	110–130 (39,1–33,1) 117–134 (36,7–32,1)	5,0–10,0 5,0–18,0	Mitsubishi Chemical Corporation Nantong Xingchen Synthetic Material Co., Ltd.
Epiclon 430	110–130 (39,1–33,1)	8,0–14,0	DIC Corporation
Epotohto YH 434 Epotohto YH 434 L	110–130 (39,1–33,1) 110–130 (39,1–33,1)	8,0–18,0 5,0–10,0	Tohto Kasei Co., Ltd

Характеристики смол, производимых различными фирмами, приведены в таблице 3. Как видно из данных таблицы, смолы разных производителей имеют близкие значения эпоксидного эквивалента, но значительно различаются по вязкости. Согласно данным компании H.Adv.Mat., T_g полимеров, полученных отверждением смолы Araldite MY-721 отвердителем Aradur HY 5200 (жидкий ароматический амин), составляет: методом ДМА – 237°C, методом ТМА – 214°C. При отверждении ДДС полимер имеет T_g порядка 250°C (ДМА).



Смола Tactix 742 применяется для получения клеев, композиционных материалов, работающих при высоких температурах.

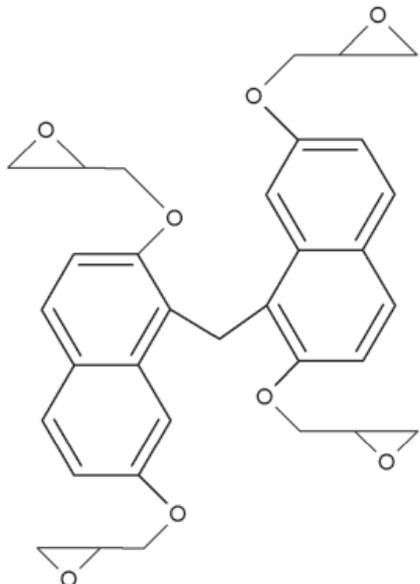
Смола формулы V на основе тетрафенилоэтана производится компанией Hexion под маркой EPON 1031 и компанией Huntsman Advanced Materials под маркой XB 4399-3.



V

Смола представляет собой твердый высоковязкий продукт, вязкость составляет 39 Па·с при 120°C. Характеристик полимеров на основе смолы не приводится, однако отмечается, что смола используется для получения материалов с повышенной теплостойкостью и химической стойкостью.

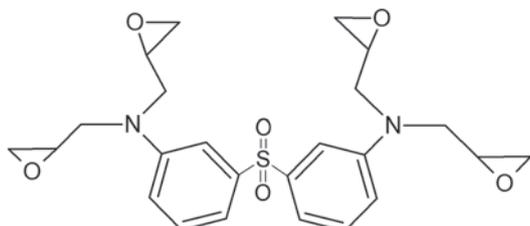
Компания DIC Corporation выпускает тетраэпоксид формулы VI под маркой Epiclon HP 4710 на основе продукта конденсации бис-оксинафталина с формальдегидом. Смола представляет собой твердое вещество с температурой размягчения 95°C.



VI

Полимер, полученный отверждением смолы отвердителем каталитического типа – 2-этил-4-метилимидазолом, имеет температуру стеклования 350°C (метод ДМА). При отверждении смолы фенольным новолаком температура стеклования полимера составляет 253°C (метод ДМА). На основе смолы Epiclon HP 4710 авторы патента [12] разработали ряд композиций, используя различные отвердители. Температура стеклования полученных полимеров составила 237–248°C (метод ДМА).

Компания Mitsui Chemical America выпускает эпоксидную смолу марки TG3DAS формулы VII на основе 3,3'-диаминодифенилсульфона:

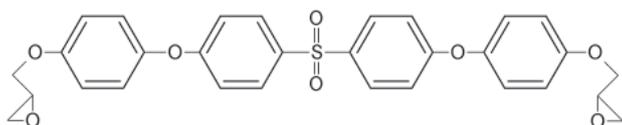


VII

Смола выпускается в виде твердых чешуек. Характеристики смолы не приводятся, отмечается, что смола применяется в аэрокосмической промышленности для получения теплостойких высокопрочных материалов, особенно углепластиков.

Как видно из приведенных данных, зарубежные фирмы производят эпоксидные смолы, позволяющие получать полимеры с температурой стеклования до 350°C. Ассортимент таких смол не особенно широк, однако исследования в области синтеза эпоксидных смол для полимеров с повышенной теплостойкостью проводятся во многих лабораториях, особенно в Китае, Южной Корее.

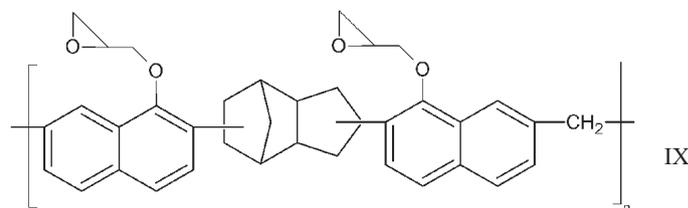
Так, в работе [13] описано получение эпоксидной смолы формулы VIII, содержащей простые эфирные связи и сульфоновую группу:



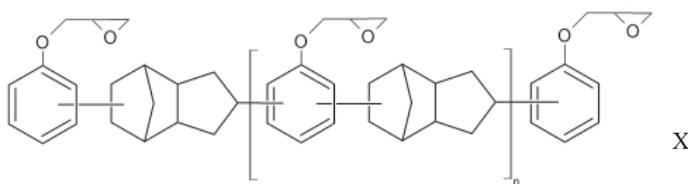
VIII

Смола представляет собой твердое вещество с температурой плавления 83°C. Температура стеклования полимера, полученного отверждением смолы 4,4'-диаминодифенилметаном (ДДМ), составляет 241°C, а отверждением ДДС – 256°C (метод ДСК).

В работе [14] приводятся данные по синтезу и свойствам эпоксидной смолы формулы IX на основе новолака, полученного взаимодействием продукта реакции оксинафталина и дициклопентадиена с формальдегидом:



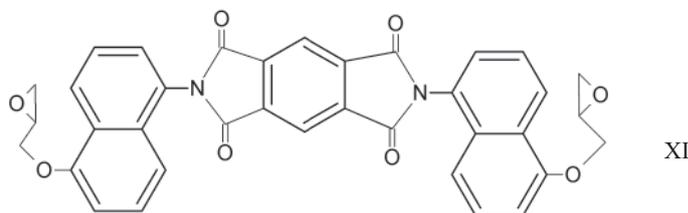
IX



X

Эпоксидная смола формулы X на основе продукта взаимодействия фенола с дициклопентадиеном производится фирмой Huntsman Advanced Materials под маркой Tactix 556. Авторы работы [14] для получения полимеров использовали ДДС в качестве отвердителя смол формул IX и X, отверждение проводили в одинаковых условиях. При этом температура стеклования полимера на основе смолы формулы IX составила 236°C, а на основе смолы Tactix 556 формулы X – 201°C (метод ДСК).

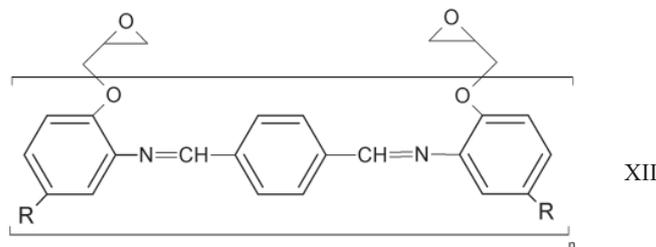
Получение эпоксидной смолы формулы XI, содержащей имидзные циклы, приводится в работе [15]:



XI

Исходный имидосодержащий фенол синтезировали взаимодействием 5-амино-1-нафтола с пиромеллитовым диангидридом. Температура стеклования полимера, полученного отверждением ДДС смолы формулы XI, составляет 228°C (метод ДМА).

Эпоксидные смолы общей формулы XII, содержащие азометиновые группы, синтезированы авторами работы [16]:

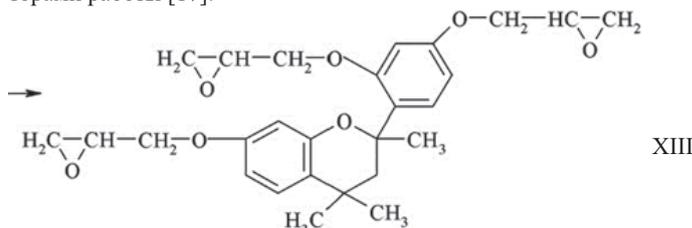


XII



Исходные фенолы, представляющие собой основания Шиффа, получали взаимодействием терефталевого альдегида с замещенными орто-аминофенолами. Полученные смолы отверждали парафенилендиамином, температура стеклования полимеров составила 202–228°C (метод ДСК) – в зависимости от строения заместителя R.

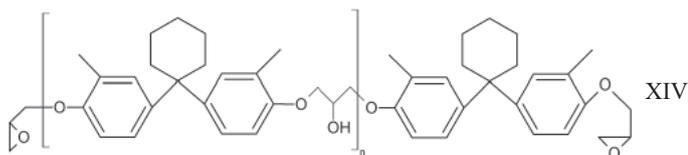
Очень интересный триэпоксид формулы XIII синтезирован авторами работы [17]:



XIII

Это эпоксидное соединение интересно тем, что исходный трифенол получен из простых доступных веществ – ацетона и резорцина. Температура стеклования полимера, полученного отверждением ДДС соединения формулы XIII, по данным [17] выше температуры его термической деструкции, которая превышает 300°C. В работе [18] для такого же полимера приводится температура стеклования (метод ДМТА) 290°C.

Эпоксидная смола формулы XIV, содержащая в своей структуре ароматические и циклоалифатические звенья, описана в работе [19]. Температура стеклования полимера, полученного отверждением ДДМ смолы формулы XIV, составляет 171,9°C (метод ДМТА), что на 20 градусов больше, чем полимера, полученного в аналогичных условиях отверждением смолы на основе бисфенола А.



Сводные данные по температурам стеклования полимеров на основе всех рассмотренных в обзоре эпоксидных смол представлены в таблице 4.

Таблица 4. Температура стеклования полимеров на основе эпоксидных смол.

Формула смолы	Отвердитель	Метод определения	T _g , °C	Источник
I	ДДС	ДМА	250	Данные компании Н. Adv. Mat.
			270	
I	3,3-ДДС	ДМА	231	[11]
II	ДДС	ДМА	237	[11]
	3,3-ДДС		212	
III	Aradur HY 5200	ДМА	237	Данные компании Н. Adv. Mat.
		ТМА	214	
		ДДС	250	
IV	ДДС	ДМА	340	Данные компании Н. Adv. Mat.
VI	2-этил-4-метил-имидазол	ДМА	350	Данные компании Н. Adv. Mat.
	Фенольный новолак		253	
	–		237–248	
VIII	ДДМ	ДСК	241	[13]
	ДДС		256	
IX	ДДС	ДСК	236	[14]
X	ДДС	ДСК	201	[14]
XI	ДДС	ДМА	228	[15]
XII	Пара-фенилен диамин	ДСК	202–228	[16]
XIII	ДДС	ДМТА	>300	[17]
			290	[18]
XIV	ДДМ	ДМТА	171,9	[19]

Таким образом, как следует из приведенного обзора, ряд зарубежных компаний производит эпоксидные смолы, позволяющие получать полимеры с температурой стеклования до 350°C. Исследования в области синтеза новых эпоксидных смол для получения теплостойких полимерных материалов проводятся во многих лабораториях мира, достигнуты определенные успехи. Вероятно, в связи со спецификой областей применения теплостойких эпоксидных полимерных материалов не все результаты исследований доступны в открытой печати.

Литература

1. Epoxy Resins. Chemistry and Technology. 2-nd Ed. / Ed. by May, C.A. – New York-Basel: Marcel Dekker, 1988. 1288 pp.
2. Ellis B. Chemistry and technology of epoxy resins. – London; New York: Blackie Academic & Professional, 1993. 1st ed. 332 pp.
3. Hamerton I. Recent Developments in Epoxy Resins. – RAPRA Technology Ltd., 1997. 186 pp.
4. Gibson G. // Brydson's Plastic Materials. 2017. C.27, p. 773–797.
5. Dr.Panda H. Epoxy Resins Technology Handbook. – Asia Pacific Business Press Inc., 2017. 576 pp.
6. Jin F-L., Li X., Park S-J. Synthesis and application of epoxy resins: a review. // J.of Industrial and Engineering Chem., 2015, vol. 29, pp. 1–11.
7. Pham H.Q., Marks M.J. Epoxy resins. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – Wiley Blackwell (John Wiley & Sons), 2012. 3rd ed., pp.154–244.
8. Бабин А.Н. Связующие для полимерных композиционных материалов нового поколения. // Труды ВИАМ, 2013, № 4.
9. Меркулова Ю.И. Связующие для получения полимерных композиционных материалов способом вакуумной инфузии. // Дисс. ВИАМ, Москва, 2016.
10. Пахомов К.С., Антипов Ю.В., Симонов-Емельянов Ю.Д. Реологические свойства вязкого эпоксидного олигомера. // Пласт.массы, 2016, № 3–4, С. 13–14.
11. Ramsdale-Capper R., Foreman J.P. Data from static and dynamic mechanical tests of different isomers of amine cured multifunctional epoxy resins. // Data in brief, 2018.
12. Pat. US. (publ. 2016). Epoxy resin composition, cured product, heat radiating material, and electronic member.
13. Lee G.S., Lee Y.C., Gong M.S. Preparation of epoxy resins containing ether ether sulfone unit and thermal properties. // Bull. Korean Chem. Soc., 2001, vol. 22, №12, pp. 1393–1396.
14. Ren H., Sun J., Wu B., Zhou Q. Synthesis and characterization of novel epoxy resin containing naphthyl/dicyclopentadiene moieties and its cured polymer. // Polymer, 2006, vol. 47, pp. 8309–8316.
15. Ren H., Sun J., Zhao Q., Zhou Q., Ling Q. Synthesis and characterization of novel heat resistant epoxy resin based on N,N'-bis(5-hydroxy-1-naphthyl)pyromellitic diimide. // Polymer, 2008, vol. 49, pp. 5249–5253.
16. Kaya I., Gul M. Synthesis, characterization and some properties of epoxy resins containing azomethine bonding. // Chinese J. of Polymer Sci., 2013, vol. 31, №8, pp.1087–1095.
17. Cheng J., Chen J., Yang W.T. Synthesis and characterization of novel multifunctional epoxy resin. // Chinese Chemical Letters, 2007, vol. 18, pp. 469–472.
18. Cheng J., Li J., Zhang J.Y. Curing behavior and thermal properties of trifunctional epoxy resin cured by 4,4'-diaminodiphenyl sulfone. // eXPRESS Polymer Letters, 2009, vol. 3, №8, pp. 501–509.
19. Xu Y., Luo M., Peng H., Wang X., Su S. Synthesis and characterization of novel high heat resistant epoxy resin. // Journal of Natural Science of Hunan Normal University, 2011, vol. 34, №4, pp. 43–50.