

# РАЗРАБОТКА МЕТОДА ВВЕДЕНИЯ БОРПОЛИМЕРНОГО МОДИФИКАТОРА В ЭПОКСИДНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ

М.С. Чипизубова, А.М. Белоусов, М.А. Ленский, В.Б. Маркин

Композиционные полимерные материалы на основе эпоксидных соединений находят широкое применение в различных областях техники. Это обусловлено возможностью регулирования их свойств, как путем подбора системы эпоксидный олигомер – отвердитель (существует множество составов эпоксидных смол: более десяти химических типов эпоксидных смол, которые можно отверждать по крайней мере двадцатью различными отвердителями, в зависимости от требуемых свойств можно путем подбора различных олигомеров и отвердителей в широких пределах варьировать густоту сшивки сетчатого полимера), так и путем их модификации.

Химическая природа и строение отвердителей во многом определяют структуру полимерной сетки и оказывают влияние не только на технологические свойства исходных композиций, но и на эксплуатационные характеристики полимеров. Однако регулирование свойств эпоксидной матрицы первым способом требует больших капиталовложений, вследствие чего более приемлемым становится способ регулирования свойств эпоксидной композиции путем их модификации.

Модификацией можно направленно регулировать структуру эпоксидных полимеров и устранять присущие им недостатки, (особенно, такие как жесткость, горючесть, невысокая теплостойкость).

При существующем разнообразии способов модификации, а так же огромном количестве химических соединений, потенциально пригодных для этих целей, выбор обычно производят исходя из свойств, присущих модификатору, и именно тех, которых не хватает у модифицируемой системы. Путем подбора химической структуры модификатора-отвердителя, можно значительно изменять характеристики конечных продуктов отверждения.

Поиск, создание и экспертизу новых конкурентоспособных модификаторов проводят, как правило, в интересах заказчика или интуитивно. Обычно в качестве модификатора подбираются те компоненты, свойства которых способны компенсировать недостатки исходной смолы. Процесс подбора модификатора, для придания эпоксидной композиции

того или иного свойства – есть процесс сложный, тонкий и многогранный, требующий от исследователя большого объема теоретических знаний, практического опыта и интуиции. Результат поиска и применения модификатора может зависеть как от свойств и строения применяемого вещества, так и от способа получения данного модификатора, от последовательности и условий его введения в систему, от состава и способа приготовления самой системы, требующей модификации, кроме того, при подборе модификатора необходимо учитывать возможность взаимодействия функциональных групп модификатора с функциональными группами смолы, отвердителя, наполнителя и других компонентов системы [1].

Алгоритм подбора модификатора в общем виде может выглядеть следующим образом:

1. Анализ проблемы и определение свойств, изменение которых способствует решению данной проблемы;

2. Подбор модифицирующих компонентов;

3. Изучение и модернизация способа получения модификатора, с целью улучшения свойств модифицируемой системы;

4. Изучение и анализ механизма модификации;

5. Изучение и анализ механизма совмещения компонентов;

6. Подбор рецептуры и механизма отверждения полученной композиции.

7. Испытания полученного материала. Физико-механические характеристики получаемых при модификации полимеров будут зависеть от:

1. Химического строения смолы, отвердителя, модификатора;

2. Способа ввода модификатора:

- а) в смолу,

- б) в отвердитель,

- в) в систему смола-отвердитель;

3. Характера взаимодействия модификатора в системе:

- а) модификатор участвует в процессе сшивки реагируя с

- связующим,

- отвердителем,

- и со связующим и с отвердителем;

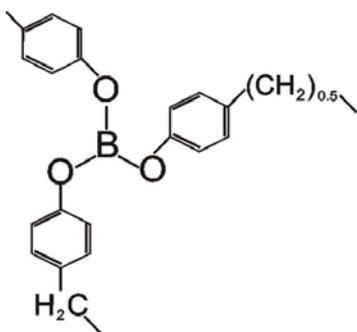
## РАЗРАБОТКА МЕТОДА ВВЕДЕНИЯ БОРПОЛИМЕРНОГО МОДИФИКАТОРА В ЭПОКСИДНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ

б) модификатор не участвует в процессе сшивки, при этом он может оказывать:

- пластифицирующий эффект,
- эффект легирования (резкое увеличение прочностных свойств, за счет упрочнения дефектных областей).

Одним из наиболее продуктивных способов модификации эпоксидных полимеров, особенно в плане придания тепло-, термо- и огнестойкости, является введение соединений, содержащих такие элементы как хлор, бор, фосфор, кремний. Введение данных элементов в свободном виде либо в виде неорганических соединений не принесет желаемого результата, так как в таком случае данные компоненты выступают в роли дисперсного минерального наполнителя ухудшающего многие физико-механические характеристики эпоксидного полимера. Органические соединения данных элементов лучше совмещаются с полимером и являются, таким образом, альтернативой. Однако простые эфиры кислот могут выступать в качестве пластификаторов, снижая теплостойкость материала. В связи с этим встает задача химического связывания целевого элемента с основной цепью полимера [2].

Целью настоящей работы было разработка способа введения борсодержащего соединения в систему смолы ЭД-22 – 50 масс.%, Изо-МГТФА – 48 масс.%, (в качестве отвердителя), в качестве ускорителя отверждения – агидол. Используемый в данной работе борорганический полимер представляет собой продукт взаимодействия борной кислоты, фенола, триоксана, имеющий следующую структурную формулу:



При комнатной температуре борполимер представляет собой полидисперсный порошок серовато-зеленого цвета. При выдержке на воздухе порошок приобретает кирпично-оранжевый оттенок.

При совмещении ЭД-20 с борполимером путем механического перемешивания в соотношении 90/10 - 60/40 масс.%, и последую-

щей термообработки в режиме: 30 мин при 150°C, и 25 мин. – нагревание с печью до 170°C, борполимер набух, выпал в осадок темно зеленого цвета, жидкая ЭД-20 плавает сверху. Осадок набухшего борполимера мягкий пористый, при высыхании на воздухе хрупкий. При соотношении ЭД-20 и борполимера 50/50 масс.% получаемая смесь густая вязкая, при небольшом нагреве жиже не становится. После термообработки образуется губчатая структура, которая после выдержки на воздухе около 5 минут образует хрупкий пористый материал. Также была проведена серия опытов с содержанием борполимера 5, 10 и 15 масс.%. После выдержки на воздухе частицы борполимера осели на дно. Тоже самое произошло и после термообработки образцов в течение 40 минут при 140°C, в данном случае осадок борполимера твердый, запеченный, растворяется в ацетоне.

При совмещении борполимера в количестве от 0,1 до 7 масс.% с ЭД-20 с последующей обработкой состава ультразвуком в течение 2 минут в результате получена механическая смесь, в которой частицы борполимера находятся во взвешенном состоянии довольно продолжительное время. После отверждения данной смеси, полученные образцы имели выраженную неоднородность, в объеме присутствовали достаточно крупные частицы. Часть такой смеси с содержанием борполимера 0,3% подвергли термообработке при 100°C, в результате произошло растворение борполимера в ЭД-20. Раствор однородный вязкий светло-зеленого оттенка при добавлении в него отверждающих компонентов и последующего отверждения образцы имеют однородную структуру.

Добавление борполимера в смесь ЭД-20 и Изо-МГТФА не принесло положительных результатов, как и при выдержке на воздухе, так и при термообработке (40 минут при 40°C) борполимер выпал в осадок.

При добавлении борполимера в систему ЭД-22 – 50%, Изо-МГТФА – 48%, агидол – 2% без проведения термообработки борполимер выпадает в осадок. После выдержки при 140°C в течение 40 минут смола отверждается. Структура неровная практически весь борполимер оседает на дне, небольшие темные частицы присутствуют в объеме. При этом наблюдается увеличение объема отвержденных образцов, причем, чем больше содержание борполимера тем сильнее.

При смешении борполимера с Изо-МГТФА при комнатной температуре образуется неоднородная смесь, растворения бор-

полимера не происходит. Борполимер присутствует в жидком Изо-МГТФА в виде крупных зеленых хлопьев. После отстаивания в течение 1,5 месяцев образуется однородный раствор зеленого цвета, небольшое количество однородного осадка оседает на дно. При нагреве механической смеси борполимера и отвердителя в печи до 100°C без перемешивания растворения так же не происходит, борполимер выпадает в осадок в виде больших набухших изумрудно-зеленых хлопьев. При совмещении с отвердителем при нагревании до 80-90°C и постоянном помешивании образуется прозрачная жидкость зеленого цвета. Температуру нагрева следует регулировать в зависимости от соотношения борполимер-отвердитель. При небольшом количестве борполимера в Изо-МГТФА до приблизительно 3% по массе, нагрев смеси требуется небольшой порядка 40°C в течение 15 минут. Растворение борполимера в количестве от 3 до 7,5% проходит значительно сложнее, нагрев требуется более продолжительный до 1 часа.

При смешении борполимера с агидолом и последующем нагреве происходит следующее: при температуре до 100°C борполимер набухает, темнеет и оседает в осадок, после нагревания до 150°C агидол закипает, зеленые частицы борполимера исчезают.

При незначительном нагреве (до 60°C) борполимер растворяется в полиэтиленполиамине, однако в связи, с тем, что для отверждения ЭД-20 данного отвердителя требуется гораздо меньше, чем Изо-МГТФА количество борполимера, которое возможно ввести в смолу таким способом оказывается сильно ограниченным.

Борполимер хорошо растворяется в ацетоне, в результате получается жидкость зеленого цвета. При увеличении количества борполимера относительно ацетона образуется однородная тягучая масса с вязкостью приблизительно равной вязкости ЭД-22 на воздухе.

Однако применение раствора борполимера в ацетоне в качестве модифицирующего компонента не представляется возможным в связи с тем, что при отверждении системы образуется дефектная структура в связи с возникновением пор. При уменьшении содержания ацетона раствор борполимера слишком густой и плохо совмещается с остальными компонентами системы, при этом значительного уменьшения дефектов не происходит. Незначительное уменьшение дефектности наблюдается в случае выдержки

на воздухе системы после совмещения всех компонентов, но и оно не приносит значительных результатов, кроме того, такая выдержка ограничена по времени, в связи с возможностью прохождения реакции между компонентами. При проведении данного эксперимента было замечено также, что при увеличении содержания в системе агидола пористость полученных образцов сильно возрастает.

Одним из способов удаления ацетона может быть выпаривание его из смеси ЭД-20 Изо-МГТФА без добавления агидола. Однако после выдержки такого состава при температуре 60°C-150°C образуется густая однородная масса, которая при отводе тепла мгновенно переходит в твердое состояние [3]. Другим способом может быть обработка смеси ЭД-20 и раствора борполимера в ацетоне ультразвуком, однако после 4 минут обработки и последующем отверждении значительно уменьшения пористости не наблюдается.

При нагревании чистого борполимера происходят следующие. Сосуд с борполимером поместили в печь при температуре 95°C, при 110°C борполимер начал темнеть снизу, при температуре 152°C борполимер расплавился, перешел в вязкое текучее состояние при окутании палочки в расплав борполимера вытягивается в плёнку. При отрытой дверце печи пленка охрупчивается. При увеличении температуры до 165°C борполимер закипает и вздымается пенистой вязкой и тягучей массой сверху сосуда. Расплав имеет хрупкую слоистую структуру, которая при снижении температуры (дверь печи открыта) распадается на слои. При вынимании сосуда с расплавом борполимера и остывания на воздухе борполимер застывает, адгезии к стеклу не наблюдается.

В нагретый до 140°C расплав борполимера влили нагретую до той же температуры ЭД-22, смесь перемешивали, смола плохо смешивается с борполимером, так как последний слишком густой. При нагревании до 165°C изменений не происходит. После нагревания до 170°C борполимер и смола осели на стенках и загустели. Излишки смолы оставались жидкими.

В нагретый до 140°C борполимер влили ЭД-22 той же температуры, перемешали и добавили разогретый отвердитель той же температуры и снова перемешали. Через час в жидкую смесь добавили агидола в количестве 2% от объема полученной смеси. Полученный состав подвергли термообработке при температуре 170°C в течение часа. После

## РАЗРАБОТКА МЕТОДА ВВЕДЕНИЯ БОРПОЛИМЕРНОГО МОДИФИКАТОРА В ЭПОКСИДНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ

остужения до 140°C в печи образцы вытащили на воздух. Наблюдается неплохая адгезия к стеклу сосуда, в котором производили смешение, однако структура вокруг стенок неравномерная, присутствуют поры. После остывания адгезия пропадает.

В результате проведенных исследований, можно сделать вывод о том, что наиболее пригодным для применения является способ введения борполимера в систему путем предварительного растворения его в ИзоМГТФА. При этом следует отметить, что после увеличения содержания борполимера более 3% масс. наблюдается значительное увеличение вязкости системы борполимер, ЭД-20, Изо-МГТФА, агидол.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ананьева Е.С., Михальцова О.М., Ленский М.А., Белоусов А.М. Исследование физикомехани-

ческих свойств связующего на основе термостойких борсодержащих олигомеров // Тезисы VII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск: Изд-во ТПУ, 2006 – С. 88.

2. Ананьева Е.С., Ленский М.А., Белоусов А.М. Синтез борсодержащего олигомера и его исследования в качестве модифицирующей термостойкой добавки к связующему композиционных материалов на основе эпоксидных смол // Техника и технология производства из минерального сырья: Доклады VI Всероссийской научно-практической конференции (г. Белокуриха). - М.: ФГУП «ЦНИИХМ», 2006. - С. 148 – 154.

3. Ленский М.А., Белоусов А.М., Ишков А.В., Ананьева Е.С. Синтез и исследование термостойкой борсодержащей фенолформальдегидной смолы // Вестник Томского государственного университета: Общественный периодический журнал. Бюллетень оперативной научной информации № 86. - Томск: ТГУ, 2006, С. 60-64.