

Вэй Ян Хейн

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЭПОКСИАМИННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С
ПОВЫШЕННОЙ СТОЙКОСТЬЮ К ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕСТРУКЦИИ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

02.00.06 – Химия высокомолекулярных соединений

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2011

Работа выполнена в Российском химико-технологическом
университете им. Д.И. Менделеева

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Горбунова Ирина Юрьевна

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Шибряева Людмила Сергеевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Кандырин Леонид Борисович,
Московская государственная
академия тонкой химической
технологии им. М.В. Ломоносова
доктор химических наук, профессор
Дорошенко Юлий Евсеевич
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева

Ведущая организация: Учреждение Российской академии
наук Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова

Защита диссертации состоится 28 июня 2011 г в 11.00 на заседании
диссертационного совета Д 212.204.01 в РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047
Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном центре РХТУ
имени Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан 28 мая 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Д 212.204.01

Ю.М. Будницкий

Актуальность работы. В настоящее время материалы на основе эпоксидных олигомеров находят широкое применение в различных областях промышленности. Эпоксидные полимеры, отвержденные ароматическими аминами, имеют высокие физико-механические показатели, теплостойкость, хорошую адгезию. Однако эксплуатация таких полимеров при повышенных температурах может сопровождаться термоокислительной деструкцией.

Увеличение теплостойкости и термостойкости эпоксидных полимеров является актуальной проблемой. Создание новых типов изделий из полимеров требует применения методов направленного регулирования их структуры и свойств путем введения модификаторов. Один из методов модификации эпоксидных полимеров - введение полимерных модификаторов. В отличие от олигомерных и каучуковых добавок термопласты позволяют повысить ударные характеристики эпоксидных композиционных материалов или клеевых систем без значительного уменьшения теплостойкости. Кроме того, для повышения тепло- и термостойкости в полимеры вводят нанонаполнители различной химической природы. Введение модификаторов может оказывать влияние на весь комплекс свойств полимера, в том числе на физико-механические характеристики и термоокислительную стабильность полимера.

Цель работы. Изучение влияния модификаторов на свойства эпоксиаминного полимера, на его стойкость к термоокислительной деструкции, а также изучение поведения модифицированного эпоксидного полимера в процессе окисления.

Научная новизна. В работе впервые наиболее полно изучены стойкость к термоокислительной деструкции и теплостойкость системы эпоксидный олигомер ЭД-20 – диаминодифенилсульфон и модифицированной термопластами и нанонаполнителями. В том числе:

- изучено влияние различных режимы отверждения исследуемых композиций на термостойкость системы;

- определены оптимальное содержание модификаторов в системе и оптимальный режим отверждения;

Практическая значимость работы. Повышение стойкости полимера к термоокислительной деструкции при введении модификаторов позволяет эксплуатировать эпоксидные полимеры при повышенных температурах. Для модифицированного эпоксиполимера характерно существенное повышение термостабильности по сравнению с немодифицированным.

На основе проведенных исследований разработаны композиции на основе эпоксидного олигомера с улучшенной стойкостью к термоокислительной деструкции для использования в различных отраслях промышленности, в том числе для изделий, эксплуатирующихся при повышенных температурах.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на конференциях молодых ученых и студентов по химии и химической технологии (2009г., Москва), конференции молодых ученых ИБХФ РАН 2010 г.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 135 страницах машинописного текста, иллюстрирована 56 рисунками и 22 таблицами. Работа состоит из введения, 3 глав, выводов и списка использованной литературы из 126 наименований.

Содержание работы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации и ее практическая значимость.

В первой главе представлен обзор работ, посвященных модификации эпоксидных полимеров, кинетике окисления полимеров, рассмотрены вопросы, касающиеся влияния модификации на процесс окисления полимеров. Обоснована постановка задачи исследования.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования. Объектом исследования являлся эпоксидный олигомер ЭД-20, отвержденный диаминодифенилсульфоном, модифицированный полисульфоном и

полиэфиримидом (марки ультем 1010) в количестве от 5 до 10%, а также углеродными нанотрубками, силикатными наполнителями (монтмориллонит марки cloisite 93A).

Процесс окисления изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Mettler Toledo 822 и методом ИК-спектроскопии. Свойства отвержденных полимеров исследовали методом динамического механического анализа (ДМА) на крутильном маятнике МК-3. Методом ДМА и термомеханическим методом (на консистометре Хепплера) определялась температура стеклования в процессе отверждения и после полного отверждения, консольным методом – внутренние напряжения, возникающие в системе в ходе процесса отверждения. Физико-механические свойства отвержденных полимеров определяли по стандартным методикам.

Статистическая обработка результатов исследований проводилась по ГОСТ 14359-69.

3. Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

Эпоксидные материалы получили широкое распространение. Их недостатками являются хрупкость и невысокая ударная вязкость, а кроме того иногда недостаточная термическая стабильность. Для улучшения этих характеристик используется модификация. В последнее время в качестве модификаторов эпоксиполимеров широкое распространение приобрели тепло- и термостойкие полимеры, растворимые в эпоксидном олигомере, в частности, полисульфон, полиэфирсульфон, полиэфиримид, поликарбонат; а также наномодификаторы на основе монтмориллонита. В настоящей работе в качестве модификаторов использовались полисульфон и полиэфиримид, углеродные нанотрубки и cloisite 93A.

Введение термопластов в эпоксидные смолы, существенно увеличивает вязкость полимерной композиции, а, следовательно, ведет к уменьшению подвижности системы, что в свою очередь вызывает замедление реакции

отверждения. Зависимость вязкости композиции ЭД-20-ДДС от содержания полисульфона представлено в таблице 1.

Таблица 1

Зависимость вязкости системы ЭД-2-ДАДФС от содержания ПСФ.

Содержание полисульфона, %	Вязкость, Па·с
0	9,38
5	28,12
10	64,8
20	353,56

Свойства изделий из сетчатых полимеров во многом определяются структурой сетки, которая, в свою очередь, зависит от технологии их получения., поэтому исследуемые композиции отверждались по трем режимам:

1 – 180⁰С, 8 часов;

2 – 200⁰С, 6 часов;

3 – ступенчатый режим: 2 часа 140⁰С; 2 часа 160⁰С; 4 часа 180⁰С; 2 часа - 200⁰С.

Одной из основных характеристик эпоксиполимеров являются их механические свойства. Была определена ударная вязкость образцов на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и диаминдифенилсульфона, содержащих по 5м.ч. полисульфона и полиэфиримида на 100м.ч. эпоксидного олигомера. Результаты приведены в таблице 2.

Как видно из таблицы 2 введение термопластов приводит к повышению ударной вязкости при данных режимах отверждения. При ступенчатом режиме отверждения максимальное повышение ударной вязкости наблюдается при введении полиэфиримида в систему, так же как и при высокотемпературном отверждении. В других случаях более эффективным оказывается добавление полисульфона. Добавление монтмориллонита и углеродных нанотрубок приводит к повышению ударной вязкости примерно на 30%.

Таблица 2

Ударная вязкость композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и ДАДФС

Режим отверждения	Композиция	Ударная вязкость, кДж/м ²
3	ЭД-20+ДАДФС	6
3	ЭД-20+ДАДФС +ПСФ- 150	15
3	ЭД-20+ДАДФС +ПЭИ	12
1	ЭД-20+ДАДФС	6
1	ЭД-20+ДАДФС +ПСФ- 150	9
1	ЭД-20+ДАДФС +ПЭИ	5
2	ЭД-20+ДАДФС	6
2	ЭД-20+ДАДФС +ПСФ- 150	8
2	ЭД-20+ДАДФС +ПЭИ	13

Важной характеристикой эпоксидных полимеров является температура стеклования, которая определяет теплостойкость композиционных материалов.

Как видно из таблицы 3 введение термопластичных модификаторов существенно увеличивает температуру стеклования. Введение полиэфиримида сильнее влияет на данный показатель, чем введение полисульфона. Температура стеклования возрастает с увеличением температуры и времени отверждения. Данные композиции имеют меньшую температуру стеклования при ступенчатом режиме отверждения.

Таблица 3

Температура стеклования композиций на основе эпоксидной смолы
ЭД-20 и ДАДФС

Температура отверждения, °С	Композиция	Tстекл, °С
160-180-200	ЭД-20+ДАДФС	160
160-180-200	ЭД-20+ДАДФС +ПСФ-150	175
160-180-200	ЭД-20+ДАДФС +ПЭИ	180
180	ЭД-20+ДАДФС	165
180	ЭД-20+ДАДФС +ПСФ-150	175
180	ЭД-20+ДАДФС +ПЭИ	180
200	ЭД-20+ДАДФС	170
200	ЭД-20+ДАДФС +ПСФ-150	170
200	ЭД-20+ДАДФС +ПЭИ	180

На рис. 1 представлены зависимости модуля упругости от температуры для композиций, отвержденных при 180⁰С. Как видно из графиков, модификация 5% ультема приводит к повышению модуля упругости и теплостойкости материала, теплостойкость системы ЭД-20+ДАДФС+10% ПЭИ выше, чем у немодифицированного материала, дальнейшее повышение содержания модификатора приводит к существенному снижению теплостойкости, что, вероятно, можно объяснить недоотверждением системы из-за повышения ее вязкости.

Повышение температуры отверждения приводит к тому, что максимальный модуль упругости и теплостойкость имеет композиция с 5% ультема. Свойства остальных материалов близки, однако наименьшая теплостойкость характерна для немодифицированной системы.

На выбор оптимального режима отверждения большое влияние оказывает состав композиций. Для исходной системы наилучшим оказывается отверждение при 180°C , увеличение содержания термопласта приводит к тому, что оптимальными становятся режимы, предусматривающие термообработку при 200°C .

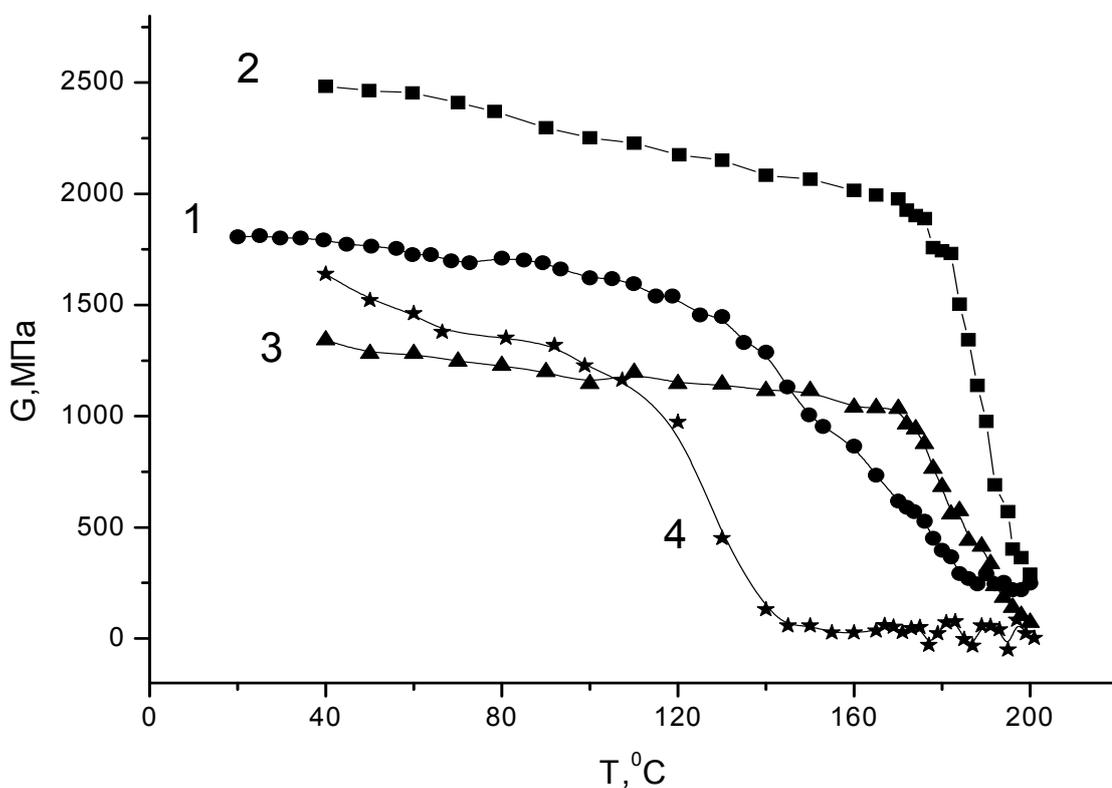


Рис. 1. Зависимость модуля упругости от температуры для композиций на основе ЭД-20 и ДАДФС: 1 – немодифицированная система; 2 – ЭД-20 + ДАДФС + 5% ПЭИ; 3 – ЭД-20 + ДАДФС + 5% ПЭИ; 4 – ЭД-20 + ДАДФС + 15% ПЭИ. Температура отверждения 180°C .

Высокие прочностные характеристики эпоксидных материалов определяют их широкое применение в промышленности, в частности в качестве связующих в авиационной и космической промышленности.

Практическое использование этих материалов требует знания их термической стабильности. Это вызывает необходимость изучения изотермической и неизотермической деструкции. Если выдерживать материал при температуре эксплуатации в течение нескольких месяцев и измерять его свойства, то мы сможем оценить его стойкость к деструкции. Но это занимает слишком много времени. Поэтому был предложен более быстрый метод, при котором энергия активации процесса деструкции оценивается из данных дифференциальной сканирующей калориметрии.

На рис. 2 представлена зависимость изменения тепловыделения в ходе термоокисления.

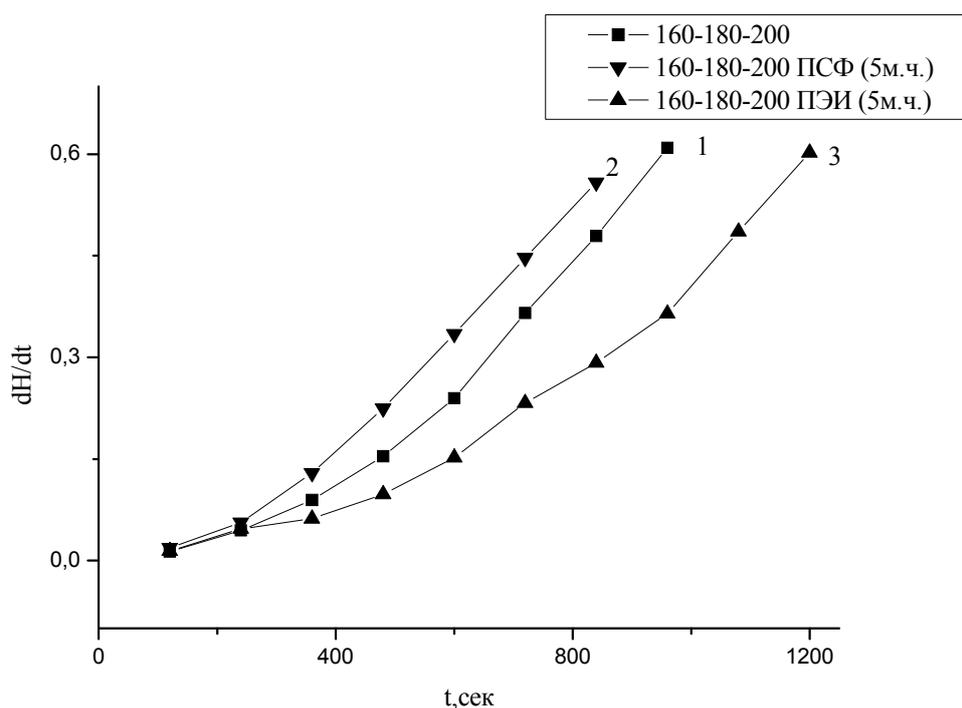


Рис.2. Изменение теплоты термоокислительной деструкции, приведенной к массе образца, отвержденного при $T = (160-180-200)^{\circ}\text{C}$ для ЭД-20+ДАДФС (1), ЭД-20+ДАДФС+ПСФ (5м.ч.) (2), ЭД-20+ДАДФС+ПЭИ (5м.ч.) (3)

Введение полисульфона ускоряет процесс деструкции исследуемых композиций, а полиэфиримид заметно уменьшает скорость деструкции (рис.2). Как видно из графика (рис.2), процесс деструкции является автокаталитическим: скорость увеличивается при увеличении времени выдержки образца. Кривые имеют начальный участок – период индукции.

В таблице 4 приведены значения температуры начала деструкции исследуемых композиций. Как видно из таблицы, режим отверждения существенно влияет на температуру начала деструкции.

Таблица 4

Температура начала деструкции отвержденных композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и ДАДФС

Режим отверждения, °С;	Композиция	Скорость сканирования, град/мин	Температура начала деструкции Тн.д., °С
140-160-180-200	ЭД-20+ДАДФС	16	272
180	ЭД-20+ДАДФС	16	325
200	ЭД-20+ДАДФС	16	303

Введение полиэфиримида приводит к некоторому повышению температуры начала деструкции. При модификации полисульфоном композиции начинают деструктировать при значительно меньшей температуре. Температура начала деструкции модифицированных материалов также зависит от режима отверждения композиций.

Механизм термоокислительной деструкции можно объяснить с помощью ИК-спектроскопии. Пример спектра окисленного эпоксидного полимера приведен на рис. 3.

Методом ИКС оценивалось содержание эпоксидных, гидроксильных и карбонильных групп в процессе термоокисления. Данные ИК-спектроскопии представлены в таблице 5 и рис. 4.

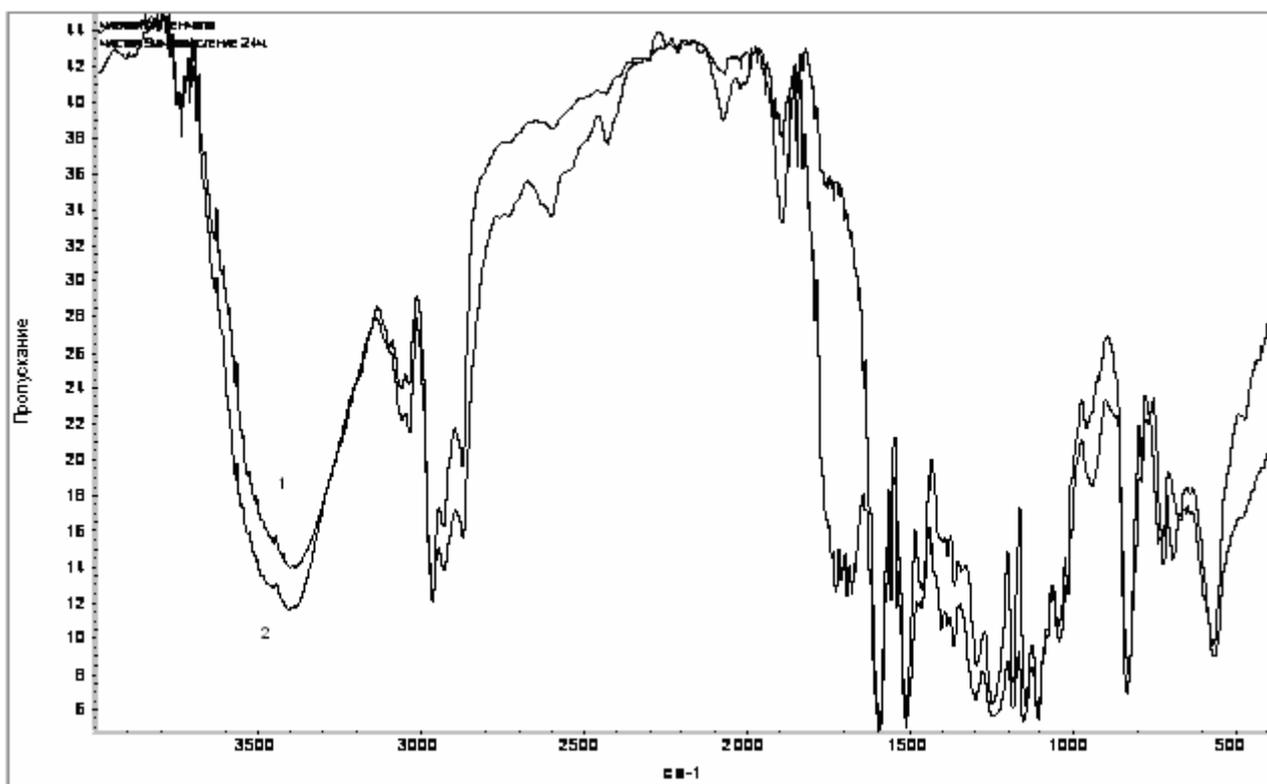


Рис. 3. ИК-спектры системы ЭД-20-ДАДФС, отвержденной по ступенчатому режиму (1) и после 24 часов окисления (2)

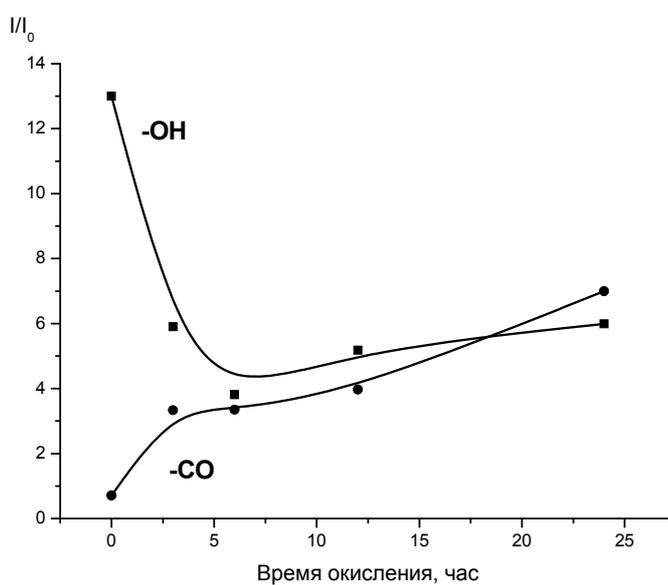


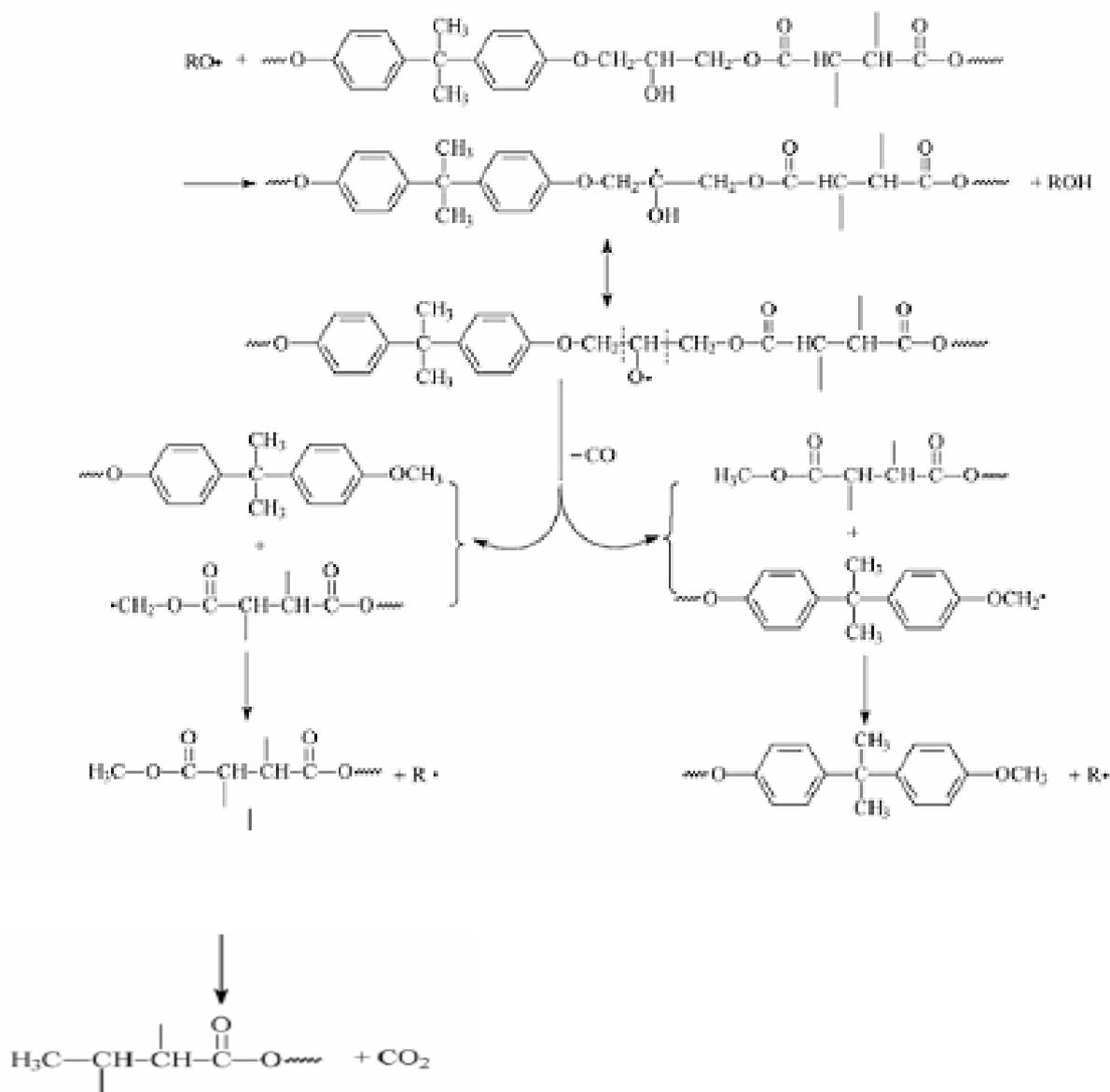
Рис. 4. Зависимость содержания гидроксильных и карбонильных групп от времени окисления ЭД-20-ДАДФС, отвержденной при 200⁰С

Данные ИК-спектроскопии отвержденных композиций на основе
эпоксидной смолы ЭД-20 и ДАДФС

Режим отверждения, окисления °С; ч	Композиция	D _x / D ₁₈₄₀		
		-ОН	-C=O	эпоксигруппа
140-160-180-200	ЭД-20 +ДАДФС	8,1	2	1,1
160-180-200; окисл. 24 часа	ЭД-20 +ДАДФС	6,7	7,9	0,7
140-160-180-200	ЭД-20 +ДАДФС +ПСФ-150	11,5	1	2,3
140-160-180-200; окисл. 24 часа	ЭД-20 +ДАДФС +ПСФ-150	3,7	5,3	1
140-160-180-200; окисл. 24 часа	ЭД-20 +ДАДФС +ПЭИ	5,5	6	1,3

Как видно из таблицы 5 и рис. 4 в процессе окисления уменьшается число гидроксильных групп, возрастает количество карбонильных соединений, и убывает содержание эпоксигрупп. Термоокислительная деструкция может сопровождаться распадом гидроксильных групп с образованием карбонильных групп (-C=O) и разрушением цепи. Причем в результате окисления композиций на основе эпоксидного олигомера и диаминдифенилсульфона получают карбонильные соединения со связью (-C=C-) в β положении. При модификации композиций термопластами волновое число карбонильных групп увеличивается с 1678 см⁻¹ до 1725 см⁻¹. Это связано с тем, что при окислении модифицированных композиций образуются соединения с насыщенной боковой цепью. При добавлении модификаторов число карбонильных групп, образующихся в процессе окисления, меньше, чем при окислении немодифицированной

композиции, что может свидетельствовать о торможении окисления при модификации. С увеличением температуры и времени отверждения скорость разрушения композиций уменьшается. Можно предположить, что процесс окисления протекает следующим образом:



Скорость окисления растет с увеличением температуры. В пользу механизма термоокислительной деструкции можно рассматривать относительно низкую температуру начала процесса (от 195 до 230°C) и низкую величину энергии активации $E_{ак}$ начальной стадии деструкции.

В таблице 6 приведено значение энергии активации композиции на основе эпоксидного олигомера, отвержденного ДАДФС.

Энергия активации отвержденных композиций на основе
эпоксидной смолы ЭД-20 и ДАДФС

Режим отверждения, °С; ч	Скорость сканирования, град/мин	Энергия активации Е _{акт} , кДж/моль
160-180-200	16-8	29

Снижение температуры отверждения до 180°С и рост времени отверждения приводят к увеличению $E_{ак}$ и температуры деструкции. По-видимому это обусловлено тем, что снижение температуры отверждения снижает скорость предварительного окисления ЭО, что снижает концентрацию пероксидов, инициирующих разложение цепей. Одновременно может наблюдаться изменение механизма деструкции. В пользу последнего – высокое значение $E_{ак}$ и изменение вида кинетических кривых свидетельствующих о падении скорости деструкции полимера.

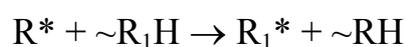
Введение полиэфиримида мало влияет на температуру начала деструкции. При отверждении при 200°С образец с ПЭИ более термостойкий, так как несмотря на близкое время начала (периода индукции) деструкции скорость процесса у ПЭИ много ниже чем у системы без модификатора. Известно, что имидные группы могут играть роль ингибитора термоокисления. Кроме того, образовавшаяся фаза полимера также выступает в роли ультрадисперсного наполнителя, который способен равномерно распределять возникающие в системе внутренние напряжения, делокализуя опасные зоны разрушения и снижая напряжения, способствующие протеканию процесса деструкции.

С другой стороны это может быть связано с тем, что модификатор не участвует в химических реакциях, приводящих к деструкции. В этом случае при термоокислительной деструкции модификатор может препятствовать

проникновению кислорода и тем самым снижать ее скорость. Также возможно изменение механизма деструкции, о чем свидетельствует рост температуры начала деструкции. Увеличение $T_{нач}$ до значения больше 300°C , наблюдаемый в работе, указывает на термодеструкцию, протекающую при самопроизвольном распаде связей типа $\text{C}_{\alpha}\text{-C}_{\beta}\text{O}$ $\text{C}_{\alpha}\text{-C}_{\beta}\text{N}$ при температурном воздействии. При модификации композиций термопластами волновое число карбоксильных групп увеличивается с 1678 см^{-1} до 1725 см^{-1} . Это связано с тем, что при окислении модифицированных композиций образуются соединения с насыщенной боковой цепью. Волновое число 1678 см^{-1} соответствует карбоксильным соединениям с двойной углеродной связью в β - положении. При добавлении модификаторов число карбонильных групп, образующихся в процессе окисления, меньше, чем при окислении немодифицированной композиции, что может свидетельствовать о торможении окисления при модификации.

При модификации исследуемой композиции полисульфоном, полимеры начинают деструктировать при меньшей температуре по сравнению с полимером без модификатора (сравнивали температуру начала $T_{нач}$ деструкции при одной и той же скорости нагрева). Кинетические кривые изменения скорости деструкции в ходе процесса для образцов, модифицированных ПСФ, указывают на рост скорости деструкции композиции. Важно отметить, что режим отверждения не оказывает значительного влияния на деструкцию. Скорость деструкции такого образца может увеличиться благодаря участию связей ПСФ в иницировании процесса деструкции молекул ЭО. Связи в молекуле ПСФ могут участвовать в переносе свободной валентности на молекулу сетчатого полимера, ускоряя его окислительную деструкцию за счет автокаталитического распада слабых связей междуузельных мостиков.

Свободная валентность передается химической эстафетой по реакции:



Можно было бы предположить, что модификатор оказывает влияние на густоту сетки следовательно на химическую структуру межузельных мостиков, начинающих распад ЭО.

Введение наночастиц Cloisite 93A, как и углеродных нанотрубок, в эпоксидную композицию приводит к замедлению деструкции полимера, начало процесса деструкции у ЭО с наполнителем возрастает на ~ 10 градусов. Возможно, добавка глины в полимере препятствует проникновению кислорода в сферу реакции и замедляет окислительную деструкцию эпоксидных полимеров. Известно, что добавление наночастиц монтмориллонита существенно улучшает барьерные свойства различных полимеров.

Выводы

1. Различными методами систематически изучено влияние термопластичных модификаторов на свойства и процесс термоокислительной деструкции эпоксиаминного связующего.
2. Исследовано влияние режимов отверждения модифицированного эпоксиаминного полимера на его свойства и стойкость к термоокислительной деструкции, выбраны оптимальные режимы отверждения при использовании различных модификаторов.
3. Показано, что добавление полиэфиримида приводит к повышению стойкости к деструкции исследуемой композиции, а полисульфона – к понижению. Добавление модификаторов вызывает повышение ударной вязкости эпоксиаминного связующего.
4. Температура стеклования при введении полиэфиримида возрастает, полисульфона - меняется не очень значительно.
5. Методом ИК-спектроскопии показано, что процесс термоокислительной деструкции протекает через образование карбонильных групп и сопровождается

распадом ОН-связей и разрушением цепи. Предложен механизм протекания термоокислительной деструкции эпоксиаминного полимера.

6. Проведённые в работе исследования подтвердили преимущество введения термопластичных модификаторов в связующее для повышения стойкости к термоокислительной деструкции и ударных характеристик системы без снижения её теплостойкости.

По материалам диссертации опубликована следующая работа:

Ахматова О.В., Зюкин С.В., Хейн Вэй Ян, Смотрова С.А., Кербер М.Л., Осипчик В.С., Горбунова И.Ю. Влияние монтмориллонита на вязкость эпоксидного олигомера // Пластические массы.- 2010. - №10 – С. 55-58.