

## Механические и теплофизические свойства эпоксидных полимеров, модифицированных уретановыми каучуками

© Амиров<sup>1\*</sup> Рустэм Рафаэлевич, Андрианова<sup>2</sup> Кристина Александровна, Амирова<sup>2</sup> Лилия Миниахмедовна и Герасимов<sup>1+</sup> Александр Владимирович

<sup>1</sup> Химический институт им. А.М. Бутлерова. Казанский (Приволжский) Федеральный университет. Ул. Кремлевская, 18. г. Казань, 420008. Республика Татарстан. Россия. Тел.: (843) 233-71-45.

Факс: (843) 233-74-16. E-mail: Alexander.Gerasimov@ksu.ru

<sup>2</sup> Кафедра производства летательных аппаратов ИАНТЭ. Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева. Ул. Л. Толстого, 15. г. Казань, 420012. Республика Татарстан. Россия. Тел.: (843) 236-64-94.

\*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** эпоксидный полимер, полиуретановый каучук, модификация, механические свойства, теплостойкость, ударопрочность.

### Аннотация

В настоящей работе получены эпоксидные и эпоксикаучуковые полимеры на основе четырех марок эпоксидных смол (ЭА, ЭД-20, DEN 431, NPPN 631), двух отвердителей (ДАДФМ, изо-МТГФА) и полиуретанового каучука СКУ-ПФЛ-100. При содержании каучука до 5 % масс. в составе полученных эпоксидных композиций практически не меняются модуль упругости при изгибе и температура стеклования. При этом ударная вязкость возрастает до 15-50%. Наилучший результат по сочетанию механических, теплофизических свойств и ударопрочности достигнут для композиции на основе новолачного олигомера NPPN 631, отвержденного ДАДФМ и модифицированного 3-5 % масс. СКУ-ПФЛ-100.

### Введение

Эпоксидные полимеры являются наиболее применяемыми термосетчатыми полимерами для широкого круга областей (авиа-, вертолето-, машино- и приборостроение, электроника, строительство, производство лакокрасочных материалов и тому подобное), где они используются в качестве клеев, красок, в заливочных и пропитывающих составах и другие [1]).

Столь широкая сфера применения обусловлена большим ассортиментом эпоксидных олигомеров разных классов, возможностью варьирования типом, природой отвердителя и условиями процесса отверждения. Подавляющее большинство материалов на основе эпоксидных олигомеров (смол) являются прочными, жесткими, химически и термически стойкими, и в то же время, отличаются хрупкостью. Между тем, во многих случаях требования к полимерному материалу включают сочетание ударной и механической прочности и достаточной теплостойкости.

В частности, отечественное авиастроение нуждается в новых связующих для композитов при изготовлении деталей самолетов. В связи с этим насущной задачей является разработка способов модификации эпоксидных смол для получения в дальнейшем на их основе полимеров и композитов, удовлетворяющих перечисленным выше требованиям.

Ударную прочность хрупких по своей природе эпоксидов можно повысить путем введения модификаторов [2, 3]. Среди последних особый интерес представляют эластомеры, такие как силиконовые, бутадиен-акрилонитрильные или полиуретановые каучуки [4].

При разработке многокомпонентных эпоксидных связующих особое значение приобретает вопрос о совместимости компонентов. Как правило, эластомер растворяется в эпоксидном олигомере, а в процессе отверждения происходит фазовое разделение, вызываемое образованием объемной сетки эпоксидной матрицы. Тип фазового разделения оказывает существенное влияние на ударную прочность полимерных композитов. Считается [5], что выделяю-

щаяся в процессе отверждения фаза полимера образует гомогенную дисперсию с размером частиц менее 1 мкм, обеспечивая снижение внутренних напряжений и повышение ударной вязкости, эластичности и трещиностойкости.

Для достижения наибольшего модифицирующего эффекта добавки необходимо сильное адгезионное взаимодействие между эпоксидной матрицей и частицами дисперсии. Очевидно, что наиболее прочным межфазное взаимодействие будет при образовании химических связей между фазами, то есть модификатор должен иметь в своем составе функциональные группы, способные реагировать с одним из компонентов отверждающейся системы.

В этом плане особый интерес представляют полиуретановые каучуки, содержащие NCO-группы, и во многих работах используют специально синтезированные преполимеры с активными функциональными группами. Так, в работе [6] был синтезирован полиуретановый преполимер с концевыми гидроксигруппами (НТРУ). Исследования полученных образцов модифицированного эпоксиполимера на основе диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА) и диаминодифенилсульфона показали, что при возрастании содержания полиуретана до 15 % масс. температура стеклования снижается с 221.4 до 198.9 °С. β-Релаксация отвержденного эпоксиполимера демонстрирует все более четкое двухфазное разделение по мере возрастания содержания полиуретана, что подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии. При этом ударная прочность композита заметно возрастает.

Авторы [7] проанализировали модификацию эпоксиаминного связующего (ДГЭБА и смесь циклоалифатических аминов) двумя полиуретанами с разным соотношением изоцианатных и гидроксильных групп, NCO : OH = 2 (коммерческий каучук, Desmocar 12, D12) или 1 (синтезированный преполимер, PU1). Для всех образцов выявлены обычные тенденции в росте эффекта упрочнения и понижении модуля и напряжения сжатия. Тем не менее, при одинаковом содержании каучука упрочняющий эффект выше для образцов, модифицированных D12.

Наряду с эпоксидом этот полиуретан вступает в реакцию с амином, что приводит к понижению температуры стеклования модифицированной системы и к неполному фазовому разделению.

Практически неактивный полиуретан PU1 дает обычную морфологию сферического включения, за исключением области концентрации каучука 20 % масс. В этом случае образуется морфология сплошных областей – обогащенной эпоксидом и обогащенной каучуком – что приводит к материалу, проявившему в данном исследовании наибольшую прочность (до 3.5 раз), но при этом с существенным ухудшением механических свойств (модуль падает вдвое). Температура стеклования при модификации несколько падает (от 130 °С для эпоксиаминного полимера до 128 °С при 20 % масс. PU1 и 118 °С при 20 % масс. D12).

Анализ большинства известных иностранных и отечественных публикаций по эпокси-каучуковым композициям выявил недостаточность внимания, уделяемого поиску систем, сочетающих характерные для эпоксидов высокие значения модуля и температур стеклования с достаточной ударной вязкостью.

Отчасти это может быть вызвано недостаточно широким выбором эпоксидных смол (как правило, это диановые смолы на основе ДГЭБА) и не вполне удачным выбором отвердителей. Целью данной и ряда последующих работ является расширение класса смол и отвердителей для нахождения оптимальных систем, способных при модификации их каучуками обладать комплексом необходимых механических и теплофизических свойств и ударной прочности, а также установление химической природы эффектов, обеспечивающих достижение заданных свойств.

## Экспериментальная часть

**Объекты исследования.** Для экспериментов были выбраны три марки эпоксидного связующего – эпоксидиановая смола ЭД-20, эпоксинолачные смолы DEN 431 и NPPN 631, а также эпоксидная азотсодержащая смола ЭА, характеристики которых приведены в табл. 1.

Отверждение проводили с использованием двух отвердителей – аминного ароматического (4,4'-диаминодифенилметан, ДАДФМ) и ангидридного (изо-метилтетрагидрофталевого ангидрид, изо-МТГФА), характеристики которых представлены в табл. 2.

Табл. 1. Характеристика эпоксидных смол

Марка смолы	Вязкость, Па·с		Эпоксидное число	Тип эпоксидной смолы
	20 °С	70 °С		
ЭД-20	22	0.24	21	диановая
DEN 431	420-450	0.45-0.5	24	новолачная
NPPN 631	368	0.48-0.53	25	новолачная
ЭА	0.55	0.19-0.2	33	азотосодержащая

Табл. 2. Характеристика использованных отвердителей

Название	Марка	Стехиометрический коэффициент
4,4'-диаминодифенилметан	ДАДФМ	1.15
<i>изо</i> -метилтетрагидрофталевоый ангидрид	<i>изо</i> -МТГФА	3.92

В качестве модификатора использовали промышленный уретановый каучук СКУ-ПФЛ-100 с массовой долей NCO-групп 5.3-6.4% и вязкостью 12 Па·с при 25 °С.

**Приготовление образцов.** Образцы эпоксиполимеров, модифицированных каучуками, готовили путем одновременного добавления каучука и отвердителя в эпоксидную смолу при перемешивании. Отверждение проводили при ступенчатом подъеме температуры до 170 °С. Образцы полимера с содержанием каучука до 5 % масс. сохраняли прозрачность, тогда как при большем содержании полиуретана они мутнели и приобретали молочно-белый цвет. Причиной этого, вероятно, является образование отдельной фазы каучука при высоком его содержании в эпоксидной матрице.

**Методы исследования.** Модуль упругости эпоксидных и эпоксикаучуковых полимеров определяли методом динамического механического анализа (ДМА) с использованием динамического механического анализатора *DMA Q800 (TA Instruments)*. При испытаниях использовался многочастотный режим деформации с трёхточечным зажимом. Отвержденные полимерные образцы механически обрабатывали до нужных размеров (12x3.2x60 мм).

**Температуру стеклования** полимеров определяли из кривых зависимости модуля упругости от температуры, получаемых на приборе *DMA Q800*.

**Вязкость** выбранных эпоксидных олигомеров и каучука измеряли на гибридном реометре *Discovery HR-2 (TA Instruments)*. Этот прибор исследовательского класса с контролируемой нагрузкой, контролируемым сдвигом и контролируемой скоростью имеет широкий диапазон крутящего момента (0.0001 до 200 мН·м), сверхвысокое разрешение (0.04 мкрад), высокие угловые скорости (до 300 рад/с) и высокую стабильность датчика нормальной силы (0.01-50 Н).

**Ударную вязкость** по Шарпи образцов эпоксидных и эпоксикаучуковых полимеров без надреза определяли с использованием установки *CEAST* серии 9050 (*INSTRON*). Для определения ударной вязкости готовили образцы размером 10x3.2x60 мм путем механической обработки отвержденных образцов полимеров.

## Результаты и их обсуждение

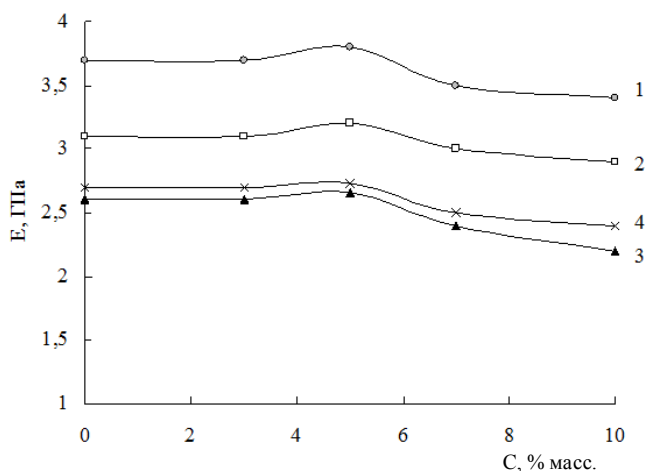
### 1. Определение модуля упругости

На рис. 1 представлены данные по изменению модуля упругости при изгибе образцов эпоксидных полимеров, полученных отверждением четырех разных смол ароматическим отвердителем ДАДФМ при различном содержании добавляемого полиуретанового каучука СКУ-ПФЛ-100.

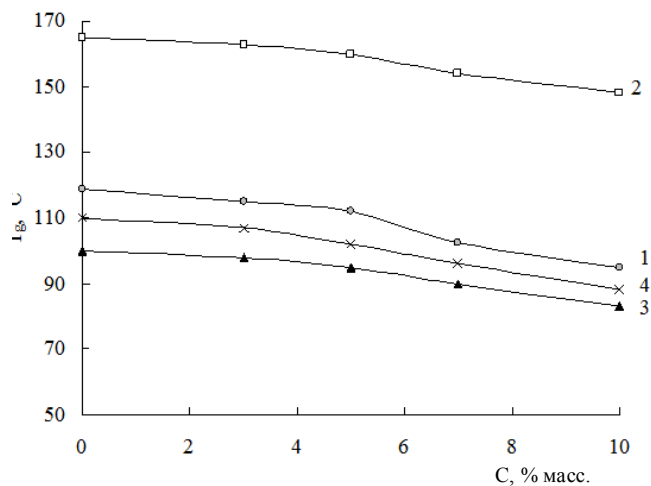
Как видно из рис. 1, введение каучука в количестве до 5 % масс. в состав выбранных эпоксидных композиций практически не влияет на модуль упругости при изгибе, и лишь при более высоком содержании эластомера наблюдается понижение величин *E*. Аналогичное поведение модуля упругости было выявлено и для эпоксикаучуковых композиций, отвержденных ангидридным отвердителем *изо*-МТГФА.

### 2. Определение температур стеклования

На рис. 2 в качестве примера представлены зависимости температур стеклования эпоксикаучуковых полимеров зависимости от содержания эластомера, полученных с использованием двух олигомеров и двух отвердителей.



**Рис. 1.** Зависимость модуля упругости при изгибе,  $E$ , от содержания каучука СКУ-ПФЛ-100,  $C$ , в эпокси-каучуковых композициях, отвержденных ДАДФМ. ЭО: ЭА (1), ЭД-20 (2), DEN 431 (3), NPPN 631 (4).



**Рис. 2.** Изменение температуры стеклования,  $T_g$ , в эпокси-каучуковых композициях в зависимости от содержания СКУ-ПФЛ-100,  $C$ . ЭО: ЭА (1,3), NPPN 631 (2,4). Отвердители: ДАДФМ (1,2), *изо*-МТГФА (3,4).

Присутствие каучука в матрице эпоксидного полимера приводит к понижению температуры стеклования. Этот эффект в одинаковой степени проявляется для всех выбранных систем, и особенно усиливается при содержании каучука выше 5 % масс.

Полученный результат вполне объясним эластифицирующим эффектом добавки каучука и согласуется с литературными данными.

### 3. Измерение ударной вязкости

Предварительно были определены величины ударной вязкости отвержденных эпоксидных полимеров на основе всех выбранных смол и отвердителей (табл. 3).

**Табл. 3.** Значения ударной вязкости ( $\text{кДж/м}^2$ ) отвержденных эпоксидных полимеров

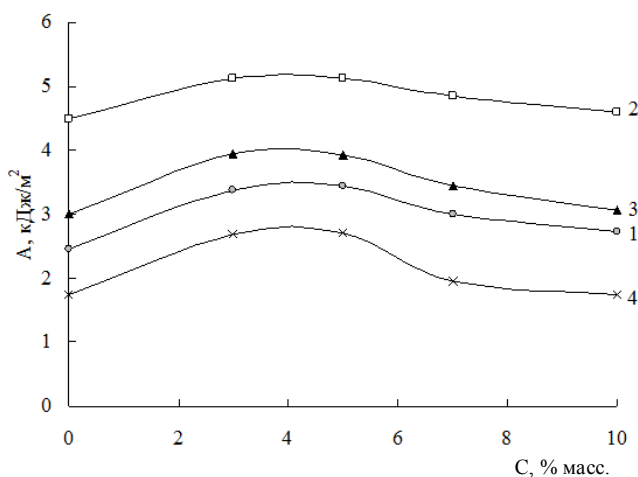
Эпоксидная смола	Отвердитель	
	ДАДФМ	<i>изо</i> -МТГФА
ЭА	2.5	3.0
ЭД-20	2.6	1.1
DEN 431	4.1	1.5
NPPN 631	4.5	1.7

Как видно, при отверждении ароматическим диамином новолачные смолы (по сравнению с диановой и азотсодержащей) дают более ударостойкие полимеры. При использовании же ангидридного отвердителя они показывают результат, промежуточный между ЭА и ЭД-20.

Введение каучука приводит к росту ударопрочности всех отвержденных композиций, но только при содержании СКУ-ПФЛ-100 не выше 5 % масс., как это показано на рис. 3 для ряда составов.

Дальнейшее введение каучука несколько ухудшает ударопрочность, однако она остается не ниже, чем у исходных эпоксиполимеров.

Таким образом, полученные результаты показывают, что на основе новолачного олигомера NPPN 631, отвержденного ДАДФМ и модифицированного полиуретановым каучуком



**Рис. 3.** Зависимость ударной вязкости,  $A$ , от содержания СКУ-ПФЛ-100,  $C$ , в составе отвержденных эпокси-каучуковых композиций. ЭО: ЭА (1,3), NPPN 631 (2,4). Отвердители: ДАДФМ (1,2), *изо*-МТГФА (3,4).

СКУ-ПФЛ-100, можно получить полимеры с повышенной ударной вязкостью при сохранении значений модуля и теплостойкости исходного эпоксиполимера.

### Выводы

1. С использованием четырех марок эпоксидных смол (ЭА, ЭД-20, DEN 431, NPPN 631) и двух отвердителей (ДАДФМ, *изо*-МТГФА) получены образцы эпоксидных полимеров, модифицированных разным содержанием полиуретанового каучука СКУ-ПФЛ-100.
2. Введение каучука в количестве до 5 % масс. в состав выбранных эпоксидных композиций на основе эпоксидных смол (ЭА, ЭД-20, DEN 431, NPPN 631) и отвердителей (ДАДФМ, *изо*-МТГФА) практически не влияет на модуль упругости при изгибе и на температуру стеклования, но дает прирост ударной прочности до 15-50%. Наилучшее сочетание эксплуатационных свойств получено для композиции на основе новолачной смолы NPPN 631 и ДАДФМ с содержанием каучука СКУ-ПФЛ-100 3-5 % масс.

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» (Госконтракт № 16.552.11.7083).

### Литература

- [1] Амирова Л.М. Элементорганические и металлкоординированные эпоксиполимеры: синтез, свойства и применение. *Казань: "Новое знание". 2003. 244с.*
- [2] J.H. Hodgkin, G.P. Simon, R.J. Varley. Thermoplastic toughening of epoxy resins: a critical review. *Polymers for Advanced Technologies. 1998. Vol.9. No.1. P.3-10.*
- [3] K.P. Unnikrishnan, E.T. Thachil. Toughening of epoxy resins. *Designed Monomers & Polymers. 2006. Vol.9. No.2. P.129-152.*
- [4] Снопков А.Ю., Глазер Е.А., Яковлев А.Д. Покрyтия на основе эпоксидных смол, модифицированных каучуками (обзор литературы). *ЛКМ и их применение. 1989. №3. С.66-71.*
- [5] R. Bagheri, B.T. Marouf, R.A. Pearson. Rubber-Toughened Epoxies: A Critical Review. *Polymer Reviews. 2009. Vol.49. No.3. P.201-225.*
- [6] H.-H. Wang, J.-C. Chen. Polyurethane-Modified Epoxy Resin and Their Polymer Particle Filled Epoxies. *J. Polymer Research. 1996. Vol.3. No.2. P.133-138.*
- [7] P.M. Stefani, S.M. Moschiar, M.I. Aranguren. Epoxy-urethane copolymers: Relation between morphology and properties. *J. Applied Polymer Science. 2001. Vol.82. No.10. P.2544-2552.*