

УДК 541.64:536.4

МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИНОВОЛАЧНОЙ СМОЛЫ ПОЛИАМИДОКИСЛОТОЙ: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА СООТВЕРЖДЕНИЯ

К.Б. Вернигоров, И.М. Карзов, Ю.В. Костина, М.Ю. Яблокова, А.Ю. Алентьев

(кафедра химической технологии и новых материалов; e-mail: konstantin_verni@mail.ru)

Методом высокотемпературной ИК-Фурье-спектроскопии исследованы процессы термоотверждения в системе эпоксиноволачная смола – полиамидокислота. Показано, что в изученных условиях происходит образование сополимера, при этом механизм отверждения изменяется в зависимости от содержания модификатора.

Ключевые слова: эпоксиноволачная смола, полиамидокислота, полимерная система, термическое отверждение, ИК-спектроскопия, имидизация, сополимер, отверждение.

Введение

В полимерных композиционных материалах (ПКМ) конструкционного назначения наиболее часто используются в качестве связующего эпоксидные смолы. Для повышения термо- и теплостойкости, модуля упругости, ударной вязкости и трещиностойкости ПКМ в эпоксидные смолы вводят модификаторы, в том числе и термопластичные полимеры, например, полиимиды (ПИ) [1–4]. Полиимиды, как правило, несовместимы с эпоксидными смолами и при отверждении образуют отдельную фазу, при этом концевые функциональные группы могут ковалентно связываться с эпоксидной матрицей [5]. В последнее время стали появляться работы, в которых в качестве модификатора использовались прекурсоры полиимидов – полиамидокислоты (ПАК). В этом случае при термоотверждении протекают два конкурирующих процесса: термоциклизация ПАК в полиимиды и образование сетки химических связей с эпоксидной матрицей [6]. В настоящей работе в качестве эпоксидной матрицы, модифицируемой ПАК, было использовано связующее ЭНФБ, наиболее часто применяющееся в России для создания ПКМ конструкционного назначения.

Экспериментальная часть

Структурные формулы олигомера эпоксиноволачного связующего ЭНФБ (ТУ1-596-36-82, 50,1 мас.% в смеси ацетон-спирт), отвердителя, входящего в состав эпоксиноволачной смолы (СФ-341 А, ГОСТ 18694-80), и ПАК на основе резорцинового диамина и оксидифталового диангирида (лак ПИ-ЛК (ТУ 6-05-211-1392-85), раствор 17 мас.% в ДМФА) представле-

ны на рис.1. При комнатной температуре растворы ЭНФБ и ПАК смешиваются в любых соотношениях. Для изучения отверждения в системе ЭНФБ–ПАК были приготовлены смесевые композиции с содержанием ПАК в ЭНФБ 5 и 20 мас.%. Исследование проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и высокотемпературной ИК-спектроскопии как для исходных растворов ЭНФБ и ПАК, так и для их смесей.

При исследовании образцов методом высокотемпературной ИК-спектроскопии каплю раствора наносили между окон из оптического кремния, помещали образец в высокотемпературную ячейку спектрометра IFS 66 v/s (“Bruker”) и далее исследовали процесс отверждения при двух режимах нагрева. При первом режиме образец прогревали до 200°C с шагом 20°. По достижении заданной температуры образец термостатировали в течение 30 мин и регистрировали ИК-спектр. При втором режиме образец нагревали до 160°C со скоростью нагрева 10°/мин и термостатировали при 160°C в течение 4 ч, регистрируя ИК-спектр образца через 20 мин.

Анализ тепловых эффектов реакций, протекающих при отверждении, проводили методом ДСК на приборе “NETZSCH STA 449C Jupiter” в атмосфере воздуха и при скорости нагрева 5°/мин.

Результаты и их обсуждение

При изучении возможности применения ПАК в качестве модификатора ЭНФБ необходимо сравнить температурные режимы их отверждения с учетом десорбции остаточного растворителя.

Методом ДСК было установлено, что широкий экзотермический пик отверждения ЭНФБ лежит в диапазоне температур 130–220°C с максимумом при 150–180°C. При отверждении и термоциклизации ПАК до 110°C наблюдается эндотермический процесс удаления растворителя, а затем начинается реакция термоциклизации с одновременным удалением остаточного растворителя, что на термограммах ДСК отражается в виде широкого экзотермического пика в интервале температур 120–300°C с максимумом при 160–180°C. Таким образом, отверждение ЭНФБ и термоциклизация ПАК протекают в одном интервале температур. Термограмма ДСК смеси

композиции ЭНФБ–ПАК при содержании ПАК 5 мас.% существенно не отличается от термограммы отверждения ЭНФБ: широкий экзотермический пик отверждения смеси композиции ЭНФБ–ПАК лежит в диапазоне температур 130–220°C с максимумом при 160–180°C.

При изучении ИК-спектров смесей ЭНФБ–ПАК до отверждения и ИК-спектров исходных ЭНФБ и ПАК было установлено, что спектр смеси (1) не является аддитивной суммой спектров ЭНФБ (2) и ПАК (3): в смеси наблюдается смещение полос поглощения относительно их положения в индивидуальных веществах и изменение соотношения интенсивно-

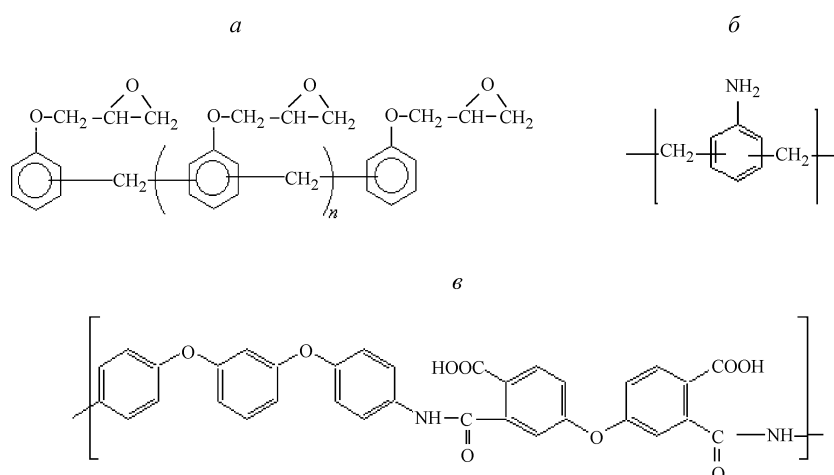


Рис. 1. Структурные формулы: *a* – эпоксидного олигомера эпоксиноволачной смолы ЭНФБ, *б* – отвердителя (анилинформальдегидная смола), *в* – полиамидокислоты на основе резорцинового диамин и оксидифталевого диангирида (ПАК)

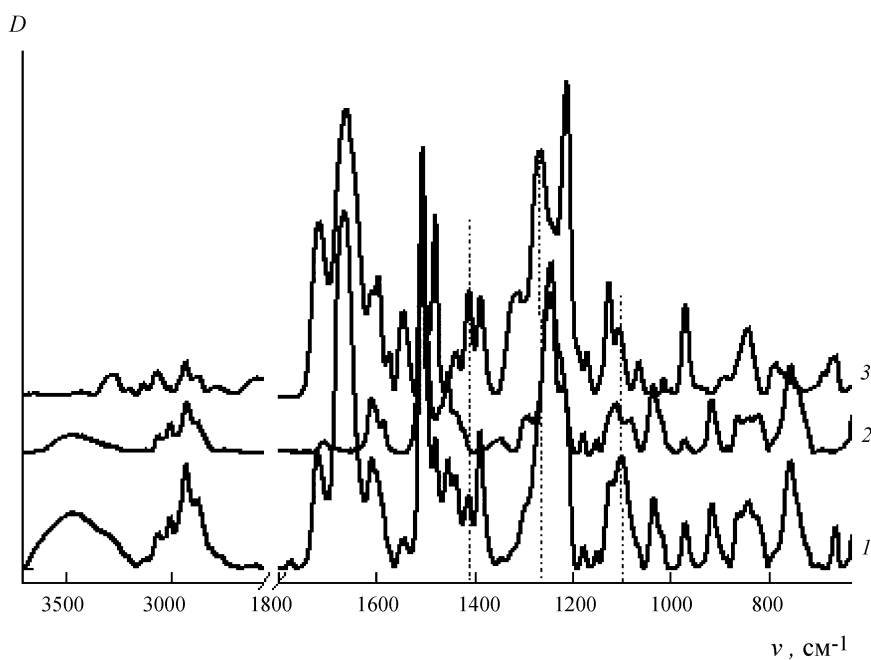


Рис. 2. ИК-спектры образцов: 1 – смеси ЭНФБ-ПАК; 2 – ЭНФБ; 3 – ПАК

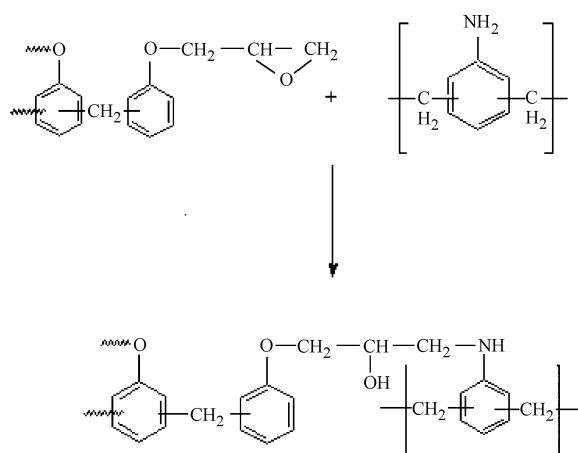


Рис. 3. Схема отверждения эпоксисмоляной смолы ЭНФБ анилинформальдегидной смолой [7]

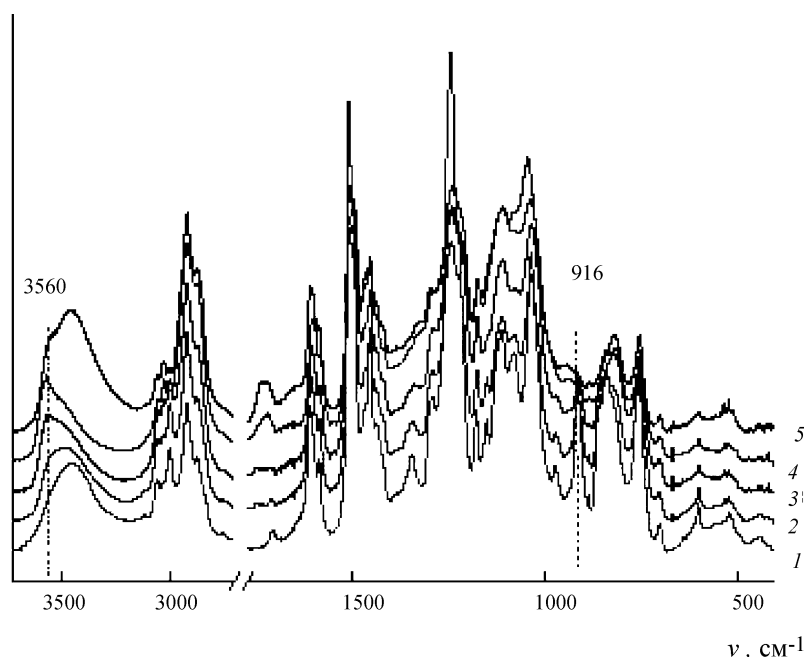


Рис. 4. ИК-спектр эпоксисмоляной смолы до прогрева (1), и после нагревания до температуры, °С: 100 (2), 160 (3); 200 (4) и после охлаждения (5)

стей (рис. 2), т.е. уже в растворе происходит взаимодействие ЭНФБ и ПАК. В связи с этим было проведено детальное исследование процессов отверждения индивидуальных ЭНФБ и ПАК, а также их смесевых композиций.

Известно, что связующее ЭНФБ, в состав которого входит анилинформальдегидная смола, отверждается с раскрытием эпоксидных циклов по схеме, представленной на рис. 3.

Наблюдения за изменением химической структуры при отверждении ЭНФБ проводили методом высокотемпературной ИК-спектроскопии при различных ре-

жимах отверждения. На рис. 4 представлены ИК-спектры образца ЭНФБ при пошаговом повышении температуры до 200°C (режим 1). При быстром нагреве и дальнейшем термостатировании при 160°C (режим 2) качественные изменения в ИК-спектре были аналогичны. Отчетливо видно, как сдвигается в область коротких волн полоса поглощения ОН-групп, переходя в полосу при 3560 см⁻¹, характерную для свободных гидроксильных групп, образующихся в процессе раскрытия эпоксидного цикла. Область валентных и смешанных колебаний групп С-О-С (1180–840 см⁻¹) претерпевает наибольшие изменения. Реко-

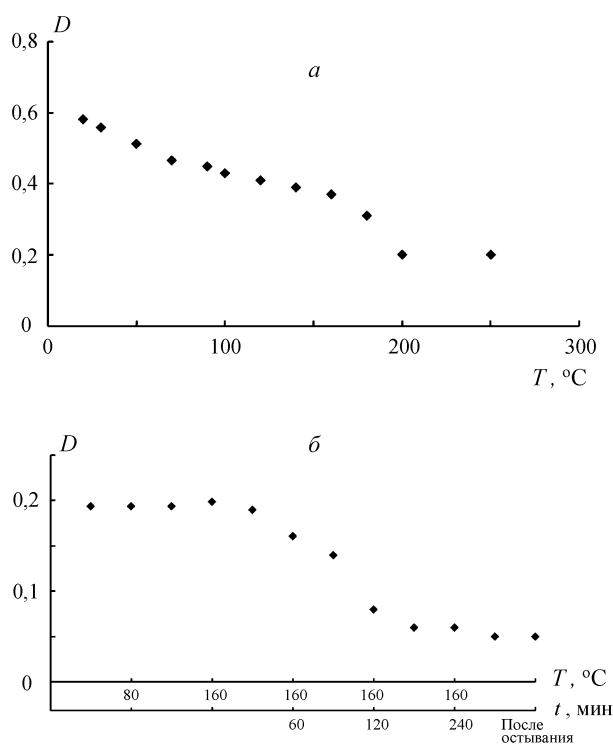


Рис. 5. Термокинетические кривые для эпокси групп в ЭНФБ при разных режимах отверждения: а – ступенчатый нагрев; б – быстрый нагрев и термостатирование при 160 °С

мендованный режим отверждения ЭНФБ включает в себя быстрый пошаговый нагрев до 80°C, до 120°C и прогревание при 160°C в течение 6 ч [8]. Исследование данного режима методом ИК-Фурье-спектроскопии показало, что рекомендованный режим отверждения обеспечивает максимальную степень раскрытия эпоксидных групп. Зависимость оптической плотности полосы поглощения при 914 см⁻¹, соответствующей колебаниям связей СОО в эпоксидной группе, от нагрева представлена на рис. 5.

При использовании ПАК в качестве модификатора для ЭНФБ в системе при нагревании может протекать несколько реакций. При термодегидроциклизации ПАК до полиимидов происходит выделение воды по реакции (рис. 6) [5].

Наблюдения за изменением химической структуры при дегидроциклизации ПАК проводили методом высокотемпературной ИК-спектроскопии при пошаговом повышении температуры до 220°C (рис. 7).

Начиная с 80°C в ИК-спектре регистрируются полосы имидного цикла, которые становятся более интенсивными с повышением температуры и увеличением степени имидизации. Образование имидного цикла фиксировали по полосам поглощения антисимметричных (1780 см⁻¹) и симметричных (1720 см⁻¹) колебаний ν_{C=O} в цикле, а также деформационных колебаний имидного цикла при 1376 и 744 см⁻¹. При прогреве образца до 180°C все полосы имидного цикла отчетливо регистрируются и при дальнейшем прогревании образца не увеличивают интенсивность, а полосы, характеризующие карбоксильную и амидную группы ПАК, наоборот, перестают регистрироваться.

Следует отметить, что в спектре образца полиамидокислоты регистрируется полоса поглощения при 1930 см⁻¹, которая относится к колебаниям карбоксилат-аниона в ассоциате, что свидетельствует об образовании ассоциатов ПАК и ДМФА. При повышении температуры выше 150°C в ИК-спектре образца полосы поглощения ДМФА при 1660, 1410, 1095 и 670 см⁻¹ практически не регистрируются. Таким образом, можно заключить, что в этих условиях произошло разрушение ассоциатов и удаление растворителя, а образование имидного цикла практически завершено при достижении 180°C.

Итак, проведенный анализ показал, что процессы испарения растворителя и образования имидных цик-

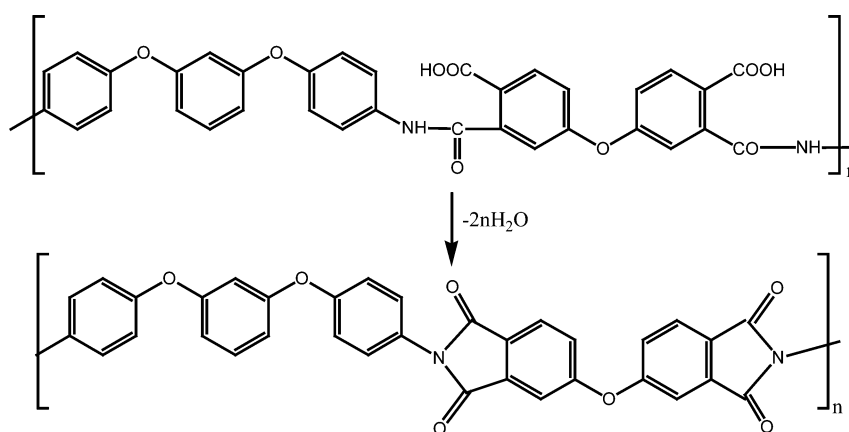


Рис. 6. Схема реакции дегидроциклизации ПАК

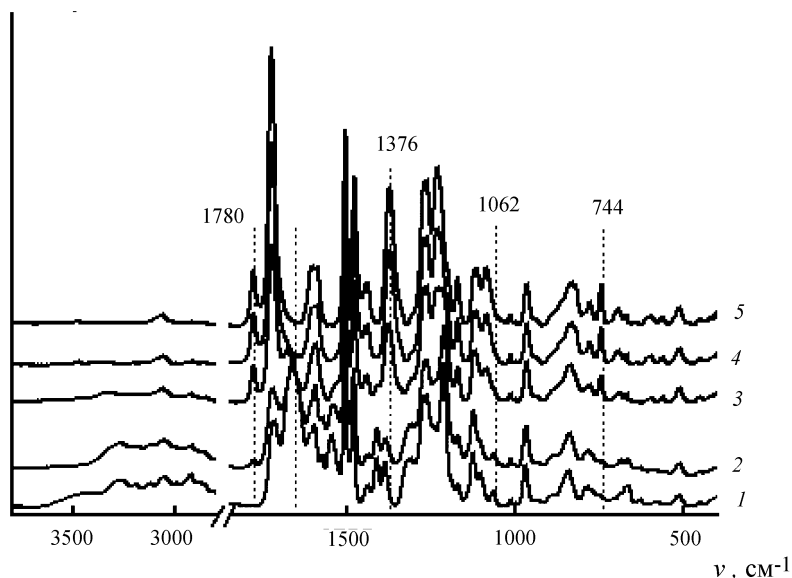


Рис. 7. ИК-спектр лака ПИ-ЛК до прогрева (1) и после нагревания до температуры, °С: 100 (2), 150, 180, (3); 200 (4) и после охлаждения (5) в области 2000–400 см⁻¹

лов происходят в интервале температур 80–180°C, что является температурным диапазоном отверждения и для эпоксиноволачной смолы ЭНФБ. При отверждении композиции ЭНФБ–ПАК термическое поведение системы усложняется.

Известны два механизма отверждения эпоксидных групп, которые можно рассматривать применительно к ПАК: амидное и кислотное отверждение (рис. 8).

На рис. 9 представлены ИК-спектры смеси композиции ЭНФБ–ПАК при содержании ПАК 5%.

При прогревании смеси резко падает значение интенсивности для амидной полосы поглощения при 1660 см⁻¹ (рис. 10), при этом практически не изменяется интенсивность колебаний карбоксильной группы $\nu_{C=O}$ при 1720 см⁻¹, т.е. можно предположить, что происходит образование переходного комплекса эпок-

сигруппы и атома N из амидной связи ПАК. Одновременно наблюдается и снижение интенсивности колебаний C–O в эпоксидных группах. На рис. 11 представлены термокинетические кривые для полос поглощения функциональных групп, участвующих в отверждении. Это валентные колебания $\nu_{C=O}$ амидной группы ПАК (при 1660 см⁻¹), валентные колебания $\nu_{C=O}$ кислотной группы ПАК (при 1710 см⁻¹), которая при повышении температуры переходит в полосу поглощения $\nu_{s(C=O)}$ имидного цикла, что обуславливает ее увеличение; деформационные колебания δ_{NH} аминогруппы отвердителя, входящего в состав ЭНФБ (при 1340 см⁻¹), деформационные колебания δ_{COO} эпоксидной группы (при 914 см⁻¹) и валентные колебания $\nu_{as(C=O)}$ имидного цикла (при 1780 см⁻¹), который начинает образовываться при термодегидратации

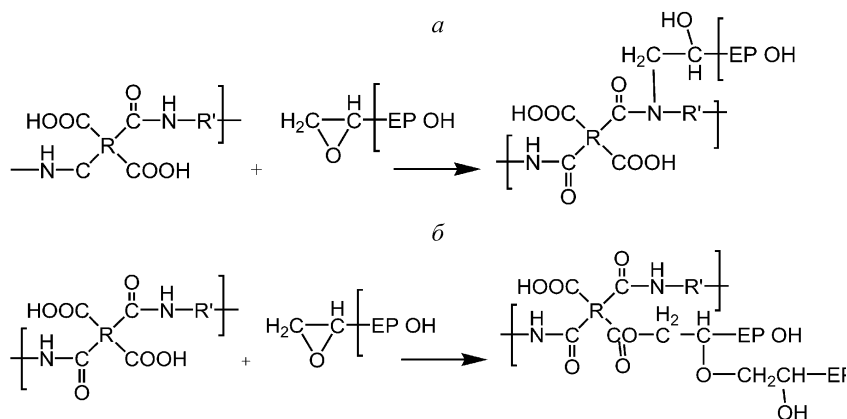


Рис. 8. Предположительные механизмы реакции в смеси эпоксиолигомеров EPON 828 и полиамидокислоты: а – амидное отверждение; б – кислотное отверждение [6]

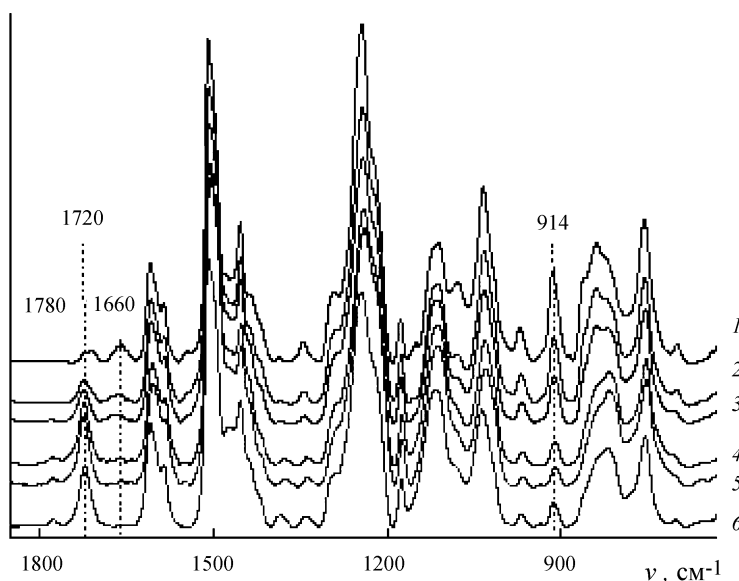


Рис. 9. Фрагмент ИК-спектра смеси в области 1050–880 см⁻¹ при прогреве образца с шагом в 20°С до температуры, °С : 1 – 20; 2 – 80; 3 – 100; 4 – 160; 5 – 200; 6 – охлажденный образец

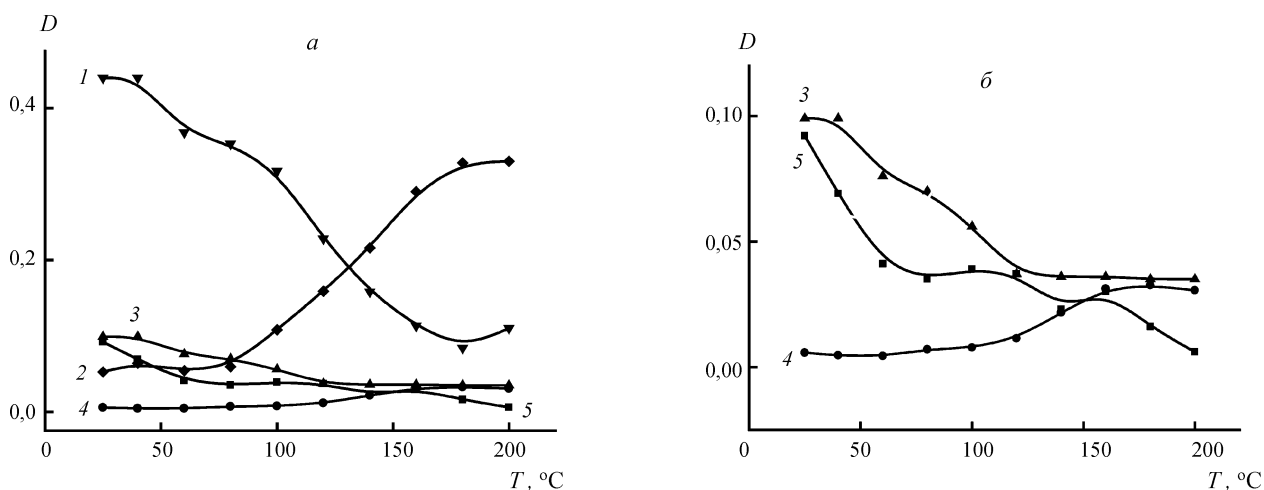


Рис. 10. Графики в разных масштабах (а, б). Изменение относительной оптической плотности полос поглощения при термообработке образца: 1 – С=О в амидной группе (1667 см⁻¹); 2 – С=О карбоксильной группы (1720 см⁻¹); 3 – С-О в эпоксидной группе (1034 см⁻¹), 4 – d_{NHH} аминных групп отвердителя (1412 см⁻¹); 5 – С=О антисимметричные имидного цикла (1780 см⁻¹)

ПАК. Все характеристические полосы поглощения отнесены к полосе внутреннего стандарта (1608 см⁻¹, колебания С=С-связей в ароматических циклах). На рис. 10, б вынесены полосы поглощения функциональных групп с меньшими значениями оптической плотности. Полосы поглощения ЭНФБ гораздо интенсивнее полос поглощения ПАК (добавка ПАК всего 5 мас.%), что обуславливает разницу в значениях оптической плотности функциональных групп исследованной смеси.

Отчетливо видно, что интенсивность кислотной группы не изменяется до 80°С, после чего она участвует в имидизации. Амидогруппы ПАК, как и ами-

ногруппы отвердителя, расходятся симбатно, и по тому же закону изменяется интенсивность эпоксидных групп. Следовательно, подтверждение смеси композиции ЭНФБ–ПАК с содержанием ПАК 5 мас.% происходит по амидному механизму с образованием переходного комплекса эпоксидной группы и атома N амидной группы.

При изучении смеси композиции ЭНФБ–ПАК с содержанием ПАК 20 мас.% протекают аналогичные процессы, но есть и принципиальные различия. При прогревании композиции ЭНФБ–ПАК в высокотемпературной ячейке спектрометра значение интенсивности обеих амидных полос поглощения (при 1650 и

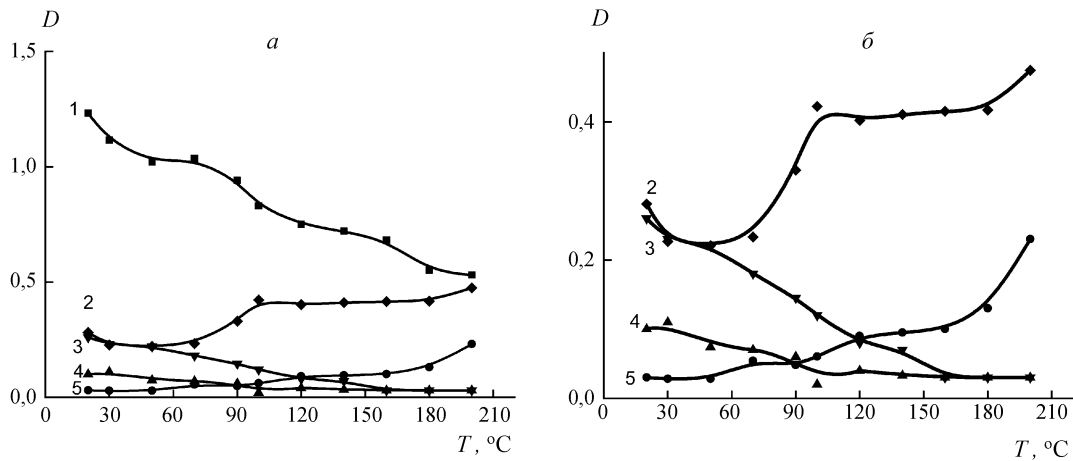


Рис. 11. Графики в разных масштабах. Изменение относительной оптической плотности полос поглощения в смеси композиции ЭНФБ–ПАК (5 мас. %): 1 – эпоксидных групп при 914 см^{-1} ; 2 – $\text{H}_{\text{C=O}}$ кислотных групп ПАК (1710 см^{-1}); 3 – d_{NH} аминных групп отвердителя (1340 см^{-1}); 4 – образующихся $\text{H}_{\text{C=O}}$ имидных групп (1780 см^{-1}); 5 – $\text{H}_{\text{C=O}}$ в амидных группах ПАК (1660 см^{-1})

1540 см^{-1}) резко снижается, при этом изменяется и интенсивность полосы поглощения колебаний $\nu_{\text{C=O}}$ кислотной группы ПАК при 1720 см^{-1} . Основные изменения происходят в области поглощения простых эфирных связей. Начинают регистрироваться плечи полос поглощения при 1274 и 1264 см^{-1} , резко снижается интенсивность полосы поглощения при 1101 см^{-1} , уменьшая соотношение D_{1101}/D_{1124} по сравнению с исходным, максимум поглощения полосы при 1099 см^{-1} смещается до 1121 и т.д., т.е. полностью изменяется форма полос поглощения смешанных колебаний связей С–О. Эти структурные перестройки в эфирных группах затрагивают и ароматические кольца: форма полосы поглощения при 830 см^{-1} резко изменяется после термообработки, что свидетельствует об изменении его геометрии, связанном с другим типом функциональной группы в дизамещенном ароматическом кольце. Одновременно начинает регистрироваться полоса поглощения при 1780 см^{-1} , характерная для антисимметричных колебаний С=О в имидном цикле, и резкое снижение интенсивности колебаний С–О в эпоксидных группах при 913 и 1034 см^{-1} (рис. 10, 12).

Снижение интенсивности полос поглощения амидо-групп и кислотных групп ПАК при повышении температуры одновременно с уменьшением оптической плотности полос поглощения эпоксигрупп однозначно свидетельствует о том, что ПАК выступает и в данной смеси как соотвердитель. Однако механизм соотверждения смешанный, и соотверждение протекает и по кислотному, и по амидному механизму. Это должно приводить к образованию трехмерной сетки различной структуры, что опосредованно должно сказываться

на прочностных свойствах ПКМ. Раскрытие эпоксидных циклов сопровождается появлением новых связей С–О, которые и отвечают за образование межмолекулярной сетки при химической реакции между функциональными группами полиамидокислоты, отвердителя и эпоксидными группами смолы при отверждении.

Дополнительным доказательством протекания реакции отверждения служит появление в ИК-спектре полос поглощения при $\sim 3600\text{ см}^{-1}$, отвечающих валентным колебаниям –ОН группы, образующихся при раскрытии эпоксидного цикла. После остывания образца все полосы поглощения сохраняют свое положение и форму, т.е. в процессе термообработки происходят необратимые изменения химической структуры композиции.

Образование имидных циклов по реакции дегидратации полиамидокислоты проходит параллельно и с небольшой степенью конверсии. Важно отметить, что после достижения значения температуры 160°C и ее дальнейшего увеличения в ИК-спектрах эпоксиноволачной смолы и смолы, модифицированной полиамидокислотой, не наблюдалось изменений интенсивности полос поглощения эпоксигрупп, что свидетельствует о максимальной степени раскрытия эпоксидного цикла, а соответственно максимальной степени отверждения в модифицированной эпоксиноволачной смоле уже при 160°C . Однако полного расщедования эпоксидных групп не наблюдается: даже при повышении температуры до 200°C и выдерживании системы более трех часов при нагреве полосы поглощения эпоксидных групп все еще регистрируются в ИК-спектре.

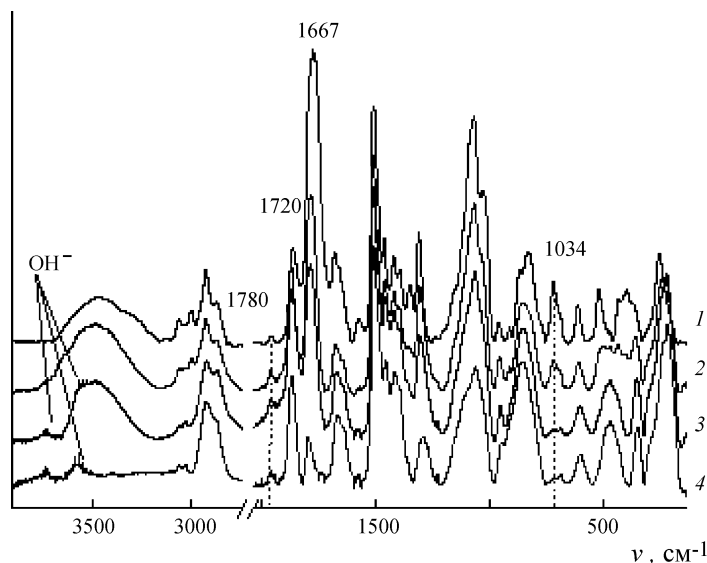


Рис. 12. ИК-спектр смеси с содержанием ПАК 20 мас.% при прогреве образца с шагом в 20°C до температуры, °С: 1 – 20; 2 – 100; 3 – 200; 4 – охлажденный образец

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Poel G., Goossens S., Gooderis B., Groeninckx G // Polymer. 2005. **46**. P. 10758.
2. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / Под ред. А.А. Берлина. СПб., 2008.
3. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб., 2008.
4. Li S., Hsu B-L., Li F. // Thermochimica Acta. 1999. **340**. P. 221.
5. Бессонов М., Котон М., Кудрявцев В., Лайус Л. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л., 1983.
6. Echigo I., Iwaya Y., Okamoto S. // Macromolecules. 1995. **28**. P. 3000.
7. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. М., 2006.
8. Семенова Е.Г. Основы моделирования и диагностики антенных устройств бортовых комплексов. СПб., 2003.

Поступила в редакцию 26.04.10

MODIFICATION OF EPOXY RESIN BY POLYAMID ACID: INVESTIGATION OF CURING PROCESS.

K.B. Vernigorov, I.M. Karzov, Ju.V. Kostina, M.Yu. Yablokova, A.Yu. Alentiev

(Department of Chemical Technology and New Materials)

Processes of thermal curing in polymeric system epoxy resin-polyamic acid were investigated by high temperature infrared Fourier spectroscopy. It was shown that under considered conditions formation of copolymer took place and the mechanism of curing depended on concentration of modifying agent.

Key words: epoxy resin, polyamid acid, polymeric system, modification, curing process, imidization, copolymer, IR spectroscopy.

Сведения об авторах: Вернигоров Константин Борисович – аспирант кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ (*konstantin_veryni@mail.ru*); Карзов Илья Михайлович – аспирант кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ (939-21-61); Костина Юлия Вадимовна – ст. науч. сотр. Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, канд. хим. наук (89165537537); Яблокова Марина Юрьевна – доцент кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ, канд. хим. наук (939-21-61); Алентьев Александр Юрьевич – профессор кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ (939-21-61).