УДК: 678.7

DOI: 10.35211/1990-5297-2021-12-259-99-103

*Е. В. Павленко, С. В. Борисов, М. А. Ваниев***МОДИФИЦИЦИЯ ЭПОКСИДИАНОВОЙ СМОЛЫ ЭД-20 ФОСФАТОМ АЛЮМИНИЯ*****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: pavlenkoew@mail.ru

Исследовано модифицирующее влияние фосфата алюминия (ФА) на эпоксидные полимеры. Установлено, что введение в композицию 1,10–3,85 масс. ч. фосфата алюминия позволяет получать высокомодульные (2,3–3,1 ГПа) самозатухающие полимерные композиты.

Ключевые слова: эпоксидная смола, фосфат алюминия, полимерные композиты, пониженная горючесть.

Введение

В настоящее время не теряют научный и практический интерес исследования, направленные на разработку новых составов связующих, используемых для создания полимерных композиционных материалов общего и специального назначения. В частности, благодаря сырьевой доступности, простоте в использовании и высокому уровню эксплуатационных характеристик, широкое распространение получили различные компаунды эпоксидного типа. Вместе с тем следует отметить, что после отверждения большинство из них обладают повышенной горючестью.

Создание трудногорючих эпоксидных полимеров возможно с применением таких смол, как, например, ЭС-А80, ЭХД или УП-631. Однако указанные олигомеры содержат в своей структуре атомы хлора или брома и, ввиду экологических требований, возникает необходимость создания материалов, не содержащих галогенов. Согласно правилам Стокгольмской конвенции, изданным Агентством ООН по вопросам окружающей среды, применение галогенсодержащих антипиренов должно ограничиваться. В этой связи актуальным направлением является разработка полимеров пониженной горючести, в частности, путем модификации эпоксидиановой смолы различными соединениями фосфора. Перспективно использование ортофосфорной кислоты и ее неорганических производных, способных взаимодействовать с эпоксидным циклом с образованием сшитого полимера. В этом направлении имеется информация патентного характера о применении солей фосфорной кислоты, например, фосфатов алюминия [1].

Целью данной работы является разработка связующего на основе эпоксидиановой смолы, модифицированной фосфатом алюминия, для получения композиционного материала с повышенными физико-механическими характеристиками и пониженной горючести.

Экспериментальная часть

Для исследований использовалась эпоксидиановая смола ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), синтезируемая в щелочной среде взаимодействием эпихлоргидрина с бисфенолом А (2,2-бис(4-гидроксифенил)пропаном). Отверждающим агентом выбран триэтилентетрамин (ТЭТА) (ТУ 6-02-1099-83). В качестве модифицирующих добавок применяли чистый алюминий марки ПА-1 (ГОСТ 6058-73) и оксид алюминия марки F800 (ГОСТ 8136-85). Фосфат алюминия получали взаимодействием алюминия с фосфорной кислотой в течение 48 часов при температуре 22–25 °С.

Композиции отверждали в силиконовых формах в течение 24 часов при температуре 22–25 °С с последующим термостатированием при температуре 70 °С в течение 4 часов.

Изгибающее напряжение, относительную деформацию и модуль при статическом изгибе определяли по ГОСТ 4648-2014 на разрывной машине производства Zwick Roell при скорости движения верхней опоры 10 мм/мин. Температуру размягчения полимеров по методу Вика фиксировали в соответствии с ГОСТ 15088-2014 на приборе GT-HV2000-3. Кислородный индекс полимерных композитов определен в соответствии с ГОСТ 21793-76. Плотность образцов определяли гидростатическим взвешиванием в соответствии с ГОСТ 15139-69 в дистиллированной воде. Содержание гель-

© Павленко Е. В., Борисов С. В., Ваниев М. А., 2021.

* Работа проведена в рамках государственного задания на выполнение научных исследований межрегионального научно-образовательного центра Юга России при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение № 075-03-2021-147/3).

фракции оценивали путем экстрагирования в аппарате Сокслета в течение 24 часов толуолом согласно ГОСТ 5789-78. Процесс изучения термоокислительной деструкции проводился в воздушной среде на дериватографе системы «Паулик, Паулик, Эрдеи» при использовании динамического режима нагрева ($10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$).

Обсуждение результатов

Существует ряд научных работ [2–5], посвященных модификации эпоксидных полимеров соединениями алюминия для повышения деформационно-прочностных характеристик.

В развитие исследований было предложено модифицировать эпоксидные смолы различными алюмосодержащими соединениями для придания получаемым материалам повышенных прочностных характеристик.

В исследуемых композициях концентрация H_3PO_4 варьировалась от 1,10 до 3,85 масс. ч., а алюминиевого порошка от $2,75 \cdot 10^{-3}$ до $77 \cdot 10^{-3}$ масс. ч. на 100 массовых частей ЭД-20. Концентрация ТЭТА выбрана с учетом эквимольного соотношения аминных и эпоксидных групп, составила 10 масс. ч.

Рис. 1. Влияние содержания алюминия на модуль упругости при статическом изгибе (а), разрушающее напряжение (б) и относительную деформацию (в) образцов. Содержание H_3PO_4 в модификаторе: — 1,10 масс. ч., — 2,20 масс. ч., — 2,75 масс. ч., — 3,30 масс. ч., — 3,85 масс. ч.

На рис. 1 представлены результаты проведенных физико-механических испытаний на статический изгиб. Полученные графические зависимости имеют в основном экстремальный характер. Максимальные показатели характерны для полимерных композитов, содержащих модифицирующий компонент в количественном интервале 0,011–0,0385 масс. ч. в пересчете на содержание алюминия. При больших концентрациях модификатора имеет место существенное уменьшение значений модуля упругости и разрушающего напряжения, а также относительной деформации. Аналогичное увеличение прочностных характеристик применительно к полимерному композиту на основе эпоксидной смолы, модифицированной алюмосодержащими соединениями, наблюдали авторы [5]. Достижимый эффект объясняется спе-

цифическим влиянием ионов алюминия на структуру отверждаемой композиции.

Полученная информация детерминировала количественное содержание ФА для дальнейших исследований в соответствии с рецептурами табл. 1.

Таблица 1

Рецептуры исследуемых композиций

Шифр рецептуры	ЭД-20, масс. ч.	ТЭТА, масс. ч.	H_3PO_4 , масс. ч.	Al, масс. ч. $\cdot 10^3$
1	100,00	10,00	1,10	11,00
2			2,20	22,00
3			2,75	27,50
4			3,30	33,00
5			3,85	38,50

Содержание модификатора не оказывает существенного влияния на плотность композиций. Она изменяется в пределах 1181–1183 кг/м³.

На рис. 2 представлено изменение твердости нетермостатированных образцов в зависимости от времени отверждения при температуре 23±2 °С.

Рис. 2. Изменение твердости нетермостатированных образцов в зависимости от времени отверждения для материалов в соответствии с рецептурами: — 1, — 2, — 3, — 4, — 5

Характер графических зависимостей рис. 2 свидетельствует о том, что во всех случаях имеет место пост-эффект, заключающийся в повышении твердости. Плато достигается на

4–7 сутки отверждения в зависимости от рецептурного состава. Следует отметить, что достигаемые при этих условиях отверждения значения твердости образцов близки к твердости термостатированных (при 70 °С 4 часа) полимерных композитов.

Установлено, что при повышении содержания модифицирующего компонента температура размягчения (метод Вика) несколько возрастает. А именно – с увеличением содержания фосфата алюминия в исследованном интервале значения данного показателя возрастают от 86,5 до 91,0 °С. При этом количество гель-фракции в материалах значимо не отличается. Независимо от содержания модификатора величина гель-фракции высокая и составляет около 96 %, что указывает на близкую степень сшивания полученных полимерных композитов. Вероятно, обозначенное выше повышение теплостойкости связано не с увеличением степени сшивания, а с особенностями формирования структуры отвержденного материала с участием эпоксидных групп смолы и ионов алюминия, входящих в состав модификатора.

На рис. 3 представлены результаты термогравиметрического анализа.

Рис. 3. Данные термогравиметрического анализа образцов в зависимости от содержания ФА (рецептурный состав в соответствии с табл. 1)

Характер кривых, представленных на рис. 3, схож и свидетельствует о том, что термоокис-

лительная деструкция полимерного композита, модифицированного ФА, характеризуется не-

сколькими стадиями. В интервале 280–400 °С для всех образцов наблюдается резкое увеличение скорости термоокисления материала, выражающееся в активной потере массы. Завершение исследуемого процесса зафиксировано в интервале температур 820–832 °С, а величина коксового остатка при этом составила 0,6–2,5 %.

Одной из ключевых задач проведенного исследования являлось создание полимерных ком-

позитов с пониженной горючестью. Принимая во внимание то, что использованный авторами ФА в качестве модификатора является фосфорсодержащим, а также с учетом информации [1, 6–8], было выдвинуто предположение о возможности создания на основе эпоксидных смол полимерных композитов с пониженной горючестью. В табл. 2 представлены результаты определения КИ образцов.

Таблица 2

Результаты определения кислородного индекса образцов
и расчетное содержание в них фосфора и алюминия

Шифр рецептуры	ЭД-20, масс. ч.	ТЭТА, масс. ч.	Н РО, масс. ч.	Al, масс. ч.	Содержание (расч.) Р, % масс	Содержание (расч.) Al, % масс	КИ, % об.
1	100,00	10,00	1,10	0,011	0,313	0,010	21,5
2			2,20	0,022	0,620	0,020	22,0
3			2,75	0,0275	0,771	0,024	23,0
4			3,30	0,033	0,921	0,029	24,5

Из данных табл. 2 следует, что с увеличением доли ФА в образцах значения кислородного индекса возрастают с 21,5 до 24,5 % об. При этом содержание фосфора и алюминия не превышает 0,921 и 0,029 % масс. В тех же условиях авторами были получены образцы, не содержащие ФА. Их кислородный индекс составил 19 % об., что согласуется с литературными данными [9]. В целом это свидетельствует о том, что малые количества вводимого фосфата алюминия в качестве модификатора способствуют снижению горючести.

Выводы

В результате физико-механических испытаний полученных образцов выявлено, что наилучшими характеристиками обладают материалы, в рецептуре которых содержание фосфата алюминия находится в пределах 1,10–3,85 масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидной смолы ЭД-20. Максимальные значения разрушающего напряжения и модуля упругости при статическом изгибе составляют 57,0 МПа и 3,1 ГПа, соответственно. В зависимости от содержания ФА значения других показателей для полимерных композитов находятся в пределах: кислородный индекс 21,5–24,5 % об., деформационная теплостойкость по Вика 86,5–91,0 °С, плотность 1181–1183 кг/м³, твердость (Шор Д) 73–86 единиц. Комплекс достигаемых показателей предопределяет перспективу применения эпоксидных смол, модифицированных фосфатами алюминия, в технологии изготовления полимерных композиционных материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пат. 101348599 China, МПК С 08 К 3/26 ; С 08 К 3/32 ; С 08 К 5/098 ; С 08 К 5/18 ; С 08 К 5/521 ; С 08 L 63/00. Flame-retardant epoxide resin material / XINGYI WANG ; заявитель и патентообладатель UNIV EAST CHINA SCIENCE & TECH. - № 20081042526 ; заявл. 04.09.2008; опубл. 01.02.2009.
2. Мараховский, К. М. Армированные высокопрочные композиционные материалы на основе модифицированных эпоксидных олигомеров : дис ... канд. тех. наук: шифр 05.17.06. : защищена 25.07.2020 / К. М. Мараховский. – Москва, 2020. – 176 с.
3. Лебедев С. В. Отвердіння епоксидної смоли ЕД-20 кислим фосфатом алюмінію в присутності дисперсного кварцу / С. В. Лебедев, М. І. Шандрук, Н. В. Козак, О. В. Зінченко, Ю. М. Нізельський // Полімер. журн. - 2004. - 26, № 1. - С. 52 - 56. - Бібліогр.: 11 назв. - укр.
4. Лебедев С. В. Вплив термообробки на термічні властивості та вологопоглинання епоксидних композицій, затверднених кислим фосфатом алюмінію / С. В. Лебедев, М. І. Шандрук, Ю. М. Нізельський, Н. В. Козак, О. В. Зінченко, Г. М. Нестеренко, К. А. Котик // Композиц. Полімер. матеріали. - 2002. - 24, № 2. - С. 104 - 107. - Бібліогр.: 3 назв. - укр.
5. Лебедев С. В. Вологопоглинання епоксидних композицій, затверднених кислим фосфатом алюмінію / С. В. Лебедев, М. І. Шандрук, Ю. М. Нізельський, Н. В. Козак, О. В. Зінченко, Г. М. Нестеренко // Композиц. полімер. матеріали. - 2002. - № 1. - С. 36 - 39. - Бібліогр.: 6 назв. - укр.
6. Пат. 101348599 Japan, МПК С 08 К 5/521 ; С 08 К 9/04 ; С 08 L 63/00 ; С 09 К 21/12. HEAT-RESISTANT FLAME-RETARDANT AND FLAME-RETARDANT EPOXY RESIN COMPOSITION / YAMAMOTO NORIYUKI; заявитель и патентообладатель TOAGOSEI CO LTD. - № 19980064395 ; заявл. 27.02.1998 ; опубл. 14.09.1999.
7. Пат. 103980662 China, МПК С 08 К 5 / 5313 ; С 08 L 63/00. Flame-retardant epoxy resin composition and preparation method thereof / LIU JIYAN ; заявитель и патентообладатель UNIV JIANGHAN. - № 201410129764 ; заявл. 01.04.2014 ; опубл. 14.09.2014.

8. Пат. 2021085268 Japan, МПК С 07 D 301/12 ; С 07 D 303/04 ; С 25 В 1/30 ; С 25 В 3/23. METHOD FOR PRODUCING EPOXY COMPOUND / HITOMI YUTAKA; заявитель и патентообладатель DAICEL CORP. - № 20190196508 ; заявл. 29.10.2019 ; опубл. 05.06.2021.

9. Ушков, В. А. Воспламеняемость и дымообразующая способность эпоксидных композиционных материалов / В. А. Ушков // National Research Moscow State University of Civil Engineering. – 2020. – С. 1 – 35.

REFERENCES

1. Pat. 101348599 China, IPC C 08 K 3/26 ; C 08 K 3/32 ; C 08 K 5/098 ; C 08 K 5/18 ; C 08 K 5/521; C 08 L 63/00. Flame-retardant epoxy resin material / XINGYI WANG ; applicant and patent holder UNIV EAST CHINA SCIENCE & TECH. - No. 20081042526 ; application 04.09.2008 ; publ. 01.02.2009.

2. Marakhovsky, K. M. Reinforced high-strength composite materials based on modified epoxy oligomers : dis ... Candidate of Technical Sciences: cipher 05.17.06. : protected 25.07.2020 / K. M. Marakhovsky. - Moscow, 2020– - 176 p.

3. Lebedev, E. V. Harden the epoxy resin ED-20 with acid phosphate aluminum in the presence of dispersed quartz / E. V. Lebedev, M. I. Shandruk, N. V. Kozak, O. V. Zinchenko, Yu. M. Nizelsky // Polymer Journal. - 2004. - 26, № 1. - Pp. 52-56. - Bibliogr.: 11 titles. - ukr.

4. Lebedev, E. V. Effect of heat treatment on thermal properties and moisture absorption of epoxy compositions

cured with acidic aluminum phosphate / E. V. Lebedev, M. I. Shandruk, Yu. M. Nizelsky, N. V. Kozak, O. V. Zinchenko, G. M. Nesterenko, K. A. Kotik // Composite. polymer. materials. - 2002. - 24, № 2. - Pp. 104 - 107. - Bibliogr.: 3 titles. - ukr.

5. Lebedev, E. V. Moisture absorption of epoxy compositions cured with acidic aluminum phosphate / E. V. Lebedev, M. I. Shandruk, Yu. M. Nizelsky, N. V. Kozak, O. V. Zinchenko, G. M. Nesterenko // Composite. polymer. materials. - 2002. - No. 1. - pp. 36-39. - Bibliogr.: 6 titles. - ukr.

6. Pat. 101348599 Japan, IPC C 08 K 5/521 ; C 08 K 9/04 ; C 08 L 63/00 ; C 09 K 21/12. HEAT-RESISTANT FLAME-RETARDANT AND FLAME-RETARDANT EPOXY RESIN COMPOSITION / YAMAMOTO NORIYUKI; applicant and patent holder TOAGOSEI CO LTD. - No. 19980064395 ; application 27.02.1998 ; publ. 14.09.1999.

7. Pat. 103980662 China, IPC C 08 K 5 / 5313 ; C 08 L 63/00. Flame-retardant epoxy resin composition and preparation method therefor / LIU JIYAN ; applicant and patent holder UNIV JIANGHAN. - No. 201410129764 ; application 01.04.2014 ; publ. 14.09.2014.

8. Пат. 2021085268 Japan, МПК С 07 D 301/12 ; С 07 D 303/04 ; С 25 В 1/30 ; С 25 В 3/23. METHOD FOR PRODUCING EPOXY COMPOUND / HITOMI YUTAKA; applicant and patent holder DAICEL CORP. - No. 20190196508 ; application 29.10.2019 ; publ. 05.06.2021.

9. Ushkov, V. A. Flammability and smoke-forming ability of epoxy composite materials / V. A. Ushkov // National Research Moscow State University of Civil Engineering. - 2020. - p. 1 - 35.

E. V. Pavlenko, S. V. Borisov, M. A. Vaniev

MODIFICATION OF EPOXIDIAN RESIN ED-20 WITH ALUMINUM PHOSPHATE

Volgograd State Technical University

Abstract. The modifying effect of aluminum phosphate (PA) on epoxy polymers has been studied. It was found that the introduction into the composition of 1.10 - 3.85 mass. including aluminum phosphate makes it possible to obtain highly modular (2.3 - 3.1 GPa) self-extinguishing polymer composites.

Keywords: epoxy resin, aluminum phosphate, polymer composites, reduced flammability.