

Модификация эпоксидной смолы ЭД-20 циклопропансодержащими соединениями

Modification of ED-20 epoxy resin by cyclopropane-containing compounds

К.Г. ГУЛИЕВ, Н.Я. ИЩЕНКО, У.А. ХАМЕДОВА, А.М. АЛИЕВА, А.М. ГУЛИЕВ

K.G. GULIYEV, N.I. ISHENKO, U.A. KHAMEDOVA, A.M. ALIYEVA, A.M. GULIYEV

Институт полимерных материалов НАН Азербайджана, г. Сумгайыт
Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences
ipoma@science.az

Рассмотрен процесс модификации эпоксидной смолы ЭД-20 синтезированными циклопропансодержащими соединениями. Показано, что введение их в состав композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20 значительно улучшает физико-механические, теплофизические и термические показатели.

The modification process of ED-20 epoxy resin by synthesized cyclopropane-containing compounds has been considered. It has been shown that their introduction improves considerably physical-mechanical, heat-physical and thermal indices of the compositions based on the ED-20 epoxide resin.

Ключевые слова: эпоксидная смола, модификация, отверждение, тепло- и термостойкость.

Keywords: epoxide resin, modification, hardening, heat- and thermal stability

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-19-20

На сегодняшний день эпоксидная смола (ЭД) относится к одному из востребованных классов полимерных материалов [1]. Материалы на основе эпоксидных смол обладают уникальным комплексом технологических и эксплуатационных свойств, что и обуславливает значительный интерес многих исследователей к ним. Путем введения в состав эпоксидных композиций различных соединений (модификаторов, наполнителей, пластификаторов) можно получить эпоксидные композиционные материалы с требуемыми характеристиками [2].

В настоящей работе исследованы циклопропансодержащие соединения в качестве модификаторов эпоксидной смолы ЭД-20. Исходные соединения синтезированы по методу, описанному в работе [3]:

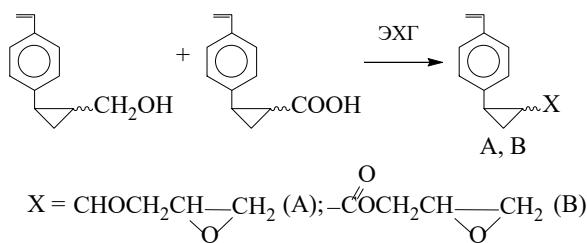


Табл. 1. Характеристики синтезированных циклопропансодержащих соединений.

Показатели	Соединение А	Соединение В
Выход, %	82	91
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	150–153/1 мм рт.ст.	160–162/1 мм рт.ст.
Удельный вес, d_4^{20}	1,04	1,12
Показатель преломления, n_D^{20}	1,5220	1,5310
MR _D *	67,07 67,45	67,09 67,36
Содержание С, %*	78,26 78,30	73,77 73,70
Содержание Н, %*	7,83 7,80	6,56 6,52

* числитель – вычислено; знаменатель – найдено

Соединения А и В представляют собой прозрачные жидкости, растворимые в бензоле, ацетоне и хлорированных углеродах, с характеристиками, представленными в таблице 1.

Синтезированные соединения, наряду с циклическими фрагментами, содержат также карбонильные группы. Полученные соединения хорошо совмещаются с эпоксидной смолой, существенно снижая ее вязкость.

Оптимальный состав и режим отверждения эпоксидной композиции найдены методами термического анализа, так как методы термического анализа широко применяются при разработке новых композиционных материалов, и существующая в настоящее время методическая база термического анализа позволяет, при незначительной затрате времени и исследуемого материала, исследовать процессы, протекающие при отверждении эпоксидных смол – это оптимизация температуры реакции, оптимальное соотношение компонентов и определение кинетических параметров отверждения [4, 5]. Отверждение проводили на дериватографе системы “Паулик-Паулик-Эрдес” Q-1500D при скорости подъема температуры 5°C/мин, навески образца 200 мг, чувствительности каналов ТГ – 200, ДТГ – 1μV, ДТА – 250 mV; в качестве эталона применяли α-Al₂O₃. Испытания проведены в атмосфере воздуха. Как показали наши исследования, отверждение начинается при 60°C, экзопик отверждения проходит через 90°C, и при 120°C реакция отверждения полностью завершается. Количество модификатора (соед. А и В) варьировалось от 10 до 30 масс.ч. на 100 масс.ч. смолы, а в качестве отвердителя использован полиэтиленполиамин (ПЭПА). Оптимальное количество модификатора (А и В) составило 20 масс.ч. на 100 масс.ч. смолы, при этом количество модификатора при оптимальном режиме отверждения степень сшивки композиции составляет 98–99%. Физико-механические и термические характеристики композиционных материалов приведены в таблице 2. Термическая стойкость композиционных материалов оценивалась энергией активации термоокислительной деструкции в температурном интервале 250–350°C, вычисленной методом двойного логарифмирования по формуле [6]:

$$E_{\text{акт.}} = 2,303Rtga$$

Полученные данные приведены в табл. 2.

Как видно из таблицы, составы I и II дают полимеры с примерно одинаковыми характеристиками, карбонильная группа в составе соединения В не оказывает существенного влияния на физико-механические характеристики и может вступать в реакцию отверждения при более высокой температуре, что нежелательно для данного состава.

Табл. 2. Некоторые характеристики эпоксидной смолы ЭД-20, модифицированной соединениями А и В.

Показатели	Смола+А Состав I	Смола+В Состав II	Эталон (ЭД-20+ПЭПА)
Разрушающее напряжение при разрыве, МПа	50	55	43
Относительное удлинение, %	14,5	12,8	2,1
Теплостойкость по Вика, °С	148	150	100
Температура полураспада, °С	335	340	295
Время полураспада	74,2	74,6	43,8
Энергия активации окислительной деструкции Е, кДж/моль	235,4	240,2	210,51

Таким образом, прочностные характеристики и теплостойкость модифицированных смол превышают соответствующие показатели немодифицированной смолы. Это можно объяснить наличием в составе молекул используемых модификаторов различных циклических группировок. Разработанные модифицированные композиции могут найти широкое использование в электротехнической, радио- и приборостроительных отраслях промышленности в качестве герметиков.

Литература

1. Лапицкая Т.В., Лапицкий В.А. // Композитный мир. 2006. № 4. С. 16–17.
2. Чеботарева Е.Г., Огрель Л.Ю. // Фундаментальные исследования. 2008. № 4. С. 102–104.
3. Гулиев К.Г., Пономарева Г.З., Гулиев А.М. // Высокомолекулярные соединения. 2007. Т. 49Б. № 8. С. 1577–1581.
4. Тиумова Р.Г., Якушев Р.М. Оценка характеристических температур терморазложения полимеров методами термического анализа // Пластические массы. 2008. № 2. С.15–17.
5. Термический анализ для контроля качества, разработки и создания новых материалов и технологий // Пластические массы. 2009. № 7. С.3–8.