

Диэпоксикетоны алифатического и алициклического ряда как разбавители-модификаторы эпоксидной смолы

Aliphatic and alicyclic diepoxyketones as epoxy-modifier diluents

Н.Х. ГУСИЕВ, А.М. ГАРАМАНОВ, О.В. АБДИЕВ, М.М. ИБРАГИМОВА, М.К. МИРМЕХТИЕВА
N.KH. GUSIEV, A.M. GARAMANOV, O.V. ABDIEV, M.M. IBRAGIMOVA, M.K. MIRMEKHTIEVA

Институт Полимерных Материалов Национальной АН Азербайджана, Сумгайыт
Institute of Polymer Materials of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Sumgait
ipoma@science.az

В работе исследовалось влияние модифицирующих добавок диэпоксикетонов алифатического и алициклического ряда. Показано, что при отверждении модифицированной смолы ЭД-20 вышеуказанными диэпоксикетонами существенно улучшаются физико-механические показатели полученных композиций по сравнению с немодифицированной смолой.

Ключевые слова: эпоксидная смола, модификатор-разбавитель, диэпоксикетоны, полиэтиленполиамин, малеиновый ангидрид, физико-механические свойства

The effect of modifying additives of diepoxyketones of aliphatic and alicyclic series was investigated. It is shown that curing of the modified ED-20 resin with the above diepoxyketones significantly improves the physical and mechanical properties of the obtained compositions compared to unmodified resin.

Keywords: epoxide resin, modifier, polyetylenepolyamine, maleic anhydride, diepoxyketones

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-27-29

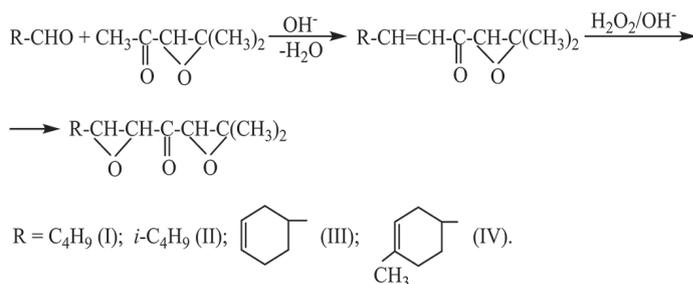
Композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров характеризуются высокой адгезией, высокой теплостойкостью, низкой хрупкостью, малой усадкой при отверждении, стабильностью технологических и некоторых других свойств. Благодаря таким свойствам, материалы на основе эпоксидных смол широко используются в различных отраслях: в качестве пленкообразующих веществ в нефтеперерабатывающей промышленности, судостроении, строительстве и т.д., а также выступают связующими в производстве высокопрочных полимерных композиционных материалов. Широкое применение находят эпоксидные лакокрасочные материалы, клеи, заливочные и герметизирующие компаунды [1, 2]. Наряду с положительными свойствами, эпоксидные смолы в отвержденном состоянии являются хрупкими, малоэластичными, обладают низкой термо- и светостойкостью, что значительно ограничивает их использование [1, 2]. Для устранения этих недостатков, а также для получения эпоксидных смол, обладающих высокими прочностными показателями, в качестве модификаторов в состав смолы ЭД-20 обычно вводят активные разбавители-модификаторы, уменьшающие их вязкость и повышающие жизнеспособность [3–5]. Одним из современных направлений повышения эластичности, прочности и ударной вязкости эпоксидных композитов является модификация их эпоксидами различной химической природы и структуры [6–8].

Ранее нами было показано, что эпоксидные смолы ЭД-20, модифицированные непредельными моноэпоксикетонами [9], получаемыми путем альдольно-кетоновой конденсации альдегидов алифатического и алициклического ряда с ацилоксиранами [10, 11], с последующим отверждением полиэтиленполиамином (ПЭПА) или малеиновым ангидридом (МА), обладают улучшенными физико-механическими свойствами и повышают технологические свойства эпоксидных компаундов.

Известно, что реакционноспособные моноэпоксидные разбавители широко используются для получения эпоксидных компаундов, связующих, клеев с необходимыми технологическими свойствами. Однако они обычно рассматриваются как агенты, обрывающие цепь в процессе структурирования, снижающие функциональность системы и, следовательно, плотность сшивки, теплостойкость, а в ряде случаев и прочность полимеров [3]. Указанные недостатки,

по-видимому, могут быть устранены путем использования диэпоксидных разбавителей, так как диэпоксисоединения с разными функциональными группами – более активные модификаторы-разбавители композиций на основе эпоксидных смол, чем моноэпоксидные соединения, и используются в составе компонентов связующих, заливочных и пропиточных компаундов [12, 13].

Целью настоящей работы является применение синтезированных нами [10, 11] диэпоксикетонов алифатического и циклогексенового (алициклического) ряда в качестве активных разбавителей-модификаторов для смолы марки ЭД-20 (молекулярной массой 420 и эпоксидным числом 22). Поставленная цель достигается взаимодействием перекиси водорода с непредельными эпоксидами 2-метил-2,3-эпоксид-5-децен-4-оном, 2,8-диметил-2,3-эпоксид-5-нонен-4-оном, 2-метил-6-(циклогексен-3-ил) и 2,3-эпоксид-5-гексен-4-оном по методике [10, 11]. Получены диэпоксикетоны алифатического и циклогексенового (алициклического) ряда, а именно 2-метил-2,3,5,6-диэпоксидекан-4-он (I), 2,8-диметил-2,3,5,6-диэпоксинонан-4-он (II), 2-метил-6-(циклогексен-3-ил)2,3,5,6-диэпоксигексан-4-он (III) и 2-метил-6-(4-метилциклогексен-3-ил)2,3,5,6-диэпоксигексан-4-он (IV). Синтез исходных непредельных моноэпоксикетонов и диэпоксикетонов алифатического и алициклического ряда (I–IV) осуществлен нами [8, 9] с высокими выходами (62–70%) согласно нижеприведенной схеме:



Следует отметить, что все синтезированные диэпоксикетоны (I–IV) (табл.1) хорошо совмещаются с олигомером ЭД-20 с существенным изменением вязкости исходной смолы и не растворяются в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях.

Структура синтезированных соединений подтверждена данными ИК- и ПМР-спектроскопии, а их состав – результатами элементного анализа. Чистоту соединений контролировали методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol UV-254 в смеси растворителей бензол + гептан (в соотношении 5:1).

Таблица 1. Физико-химические свойства синтезированных соединений.

№ соед.	Выход, %	Температура кипения, °	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Содержание, %**	
					С	Н
I	70	90–91/1*	1,0027	1,4405	66,54/66,66	9,02/9,09
II	68	95–96/1	1,0068	1,4430	66,54/66,66	9,02/9,09
III	65	139–140/1	1,0744	1,4904	70,18/70,27	8,03/8,11
IV	62	141–142/1	1,0699	1,4930	71,08/71,18	8,37/8,47

* Определено при давлении 133 Па.

** Числитель – найдено, знаменатель – вычислено.

В ИК-спектрах соединений I–IV обнаружены полосы поглощения, характерные для эпоксигруппы 820, 920, 1260 см⁻¹, а полоса поглощения при 1680 см⁻¹ соответствует карбонильной группе, характерной для насыщенных кетонов. Кроме того, для соединений III и IV проявляется полоса в области 1620 см⁻¹, что свидетельствует о наличии двойных связей в циклогексеновом фрагменте.

В ПМР-спектрах соединений обнаружен синглет при δ = 3,17–3,35 м.д., относящийся к метиновому протону эпоксидного кольца, а метильные группы, соединенные с атомом углерода эпоксидного цикла, обуславливают два четко выраженных синглета при δ = 1,02–1,17 и 1,30–1,35 м.д.

Из синтезированных диэпоксикетонов (I–IV) испытаны соединения I и III и использованы в качестве модификатора для создания эпоксидных композиций смолы ЭД-20, отверждаемых ПЭПА или МА. Для достижения оптимальных физико-механических показателей композиций содержание активных разбавителей в них варьировали от 10 до 30 масс.ч. на 100 масс.ч. олигомера ЭД-20. Некоторые физико-механические и теплофизические характеристики отвержденных композиций представлены в табл. 2.

Процесс модификации проводили следующим образом. В фарфоровый стакан емкостью 200 мл помещали 100 г смолы ЭД-20 и при интенсивном перемешивании вводили одно из приведенных соединений (I, III) в пределах 10–30 масс.ч., нагревали смесь до 45°C и добавляли 15 масс.ч. ПЭПА в течение 10–15 мин. Полученную композицию заливали в формы и выдерживали в течение суток при комнатной температуре, затем подвергали термообработке при 75–80°C в течение 5–6 ч. Образцы в виде лопаток размером 8×3 мм и 5×50 мм, а также в виде таблеток размером 10×15 мм подвергали физико-механическим испытаниям. Аналогичным методом изготавливали образцы композиций с малиновым ангидридом в качестве отвердителя. После перемешивания смолы ЭД-20 с определенным количеством эпоксисоединений содержимое стакана нагревали до 80–85°C, добавляли 35–50 масс.ч. отвердителя, смесь перемешивали 15 минут, заливали в формы и выдерживали при следующем режиме: 2 ч при 80°C, 2 ч при 100°C, 4 ч при 120°C, 8 ч при 150°C, 2 ч при 180°C. Полученные образцы также подверга-

ли физико-механическим испытаниям. Определение ударной вязкости образцов осуществили на маятниковом копре типа КМ-0,5Т, а электрическую прочность образцов определяли с использованием электродов шар-плоскость при толщине образца 0,4 мм.

Как видно из табл. 2, при введении в состав эпоксидной композиции одного из испытываемых соединений в пределах 10–30 масс.ч. разрушающее напряжение при растяжении образца увеличивается (по сравнению с образцами полученных отверждением ЭД-20 без модификатора) в 1,5–2,0 раза, эластичность – в 5–6 раз, ударная вязкость – в 1,2–2 раза, теплостойкость – в 1,3–1,6, а диэлектрическая прочность возрастает в 1,5–2,5 раза. Следовательно, полученные физико-механические показатели опытных образцов свидетельствуют о том, что испытываемые соединения за счет оксирановых групп участвуют в процессе сшивки при отверждении композиций и формировании трехмерной пространственной структуры полимера. Улучшение физико-механических свойств модифицированных смол можно объяснить тем, что в процессе отверждения компаундов ПЭПА или МА вступают в химическое взаимодействие с эпоксидной смолой и модификатором. При этом эпоксидное кольцо смолы и модификатора раскрывается, образуя вторичную гидроксильную группу, которая участвует, по-видимому, в дополнительной сшивке между собой по эпоксидному кольцу, в результате чего образуется сетчатая структура, обуславливающая повышение физико-механических показателей композиций. Известно [7, 8], что прочностные свойства и электрические характеристики полимерных композиционных материалов существенным образом зависят от природы и количества вводимых в их состав активного разбавителя-модификатора и отвердителя. Исследование показало, что полученные композиции, содержащие 20 масс.ч. модифицирующих добавок при отверждении, в присутствии 15 масс.ч. ПЭПА, имеют максимальные значения физико-механических показателей по сравнению с немодифицированной смолой (табл. 2). А при замене отвердителя ПЭПА на МА, а алкильного радикала на циклогексеновый радикал в структуре эпоксисоединения, в соотношениях (табл. 2) существенно улучшаются физико-механические показатели полученных компаундов, степень отверждения которых составляет 98%.

Таким образом, выявление модифицирующих свойств испытываемых диэпоксикетонов (I, III) позволяет расширить ассортимент активных добавок при отверждении смолы ЭД-20, а полученные результаты свидетельствуют о том, что использование 2-метил-6-(циклогексен-3-ил)2,3,5,6-диэпоксигексан-4-он (III) в качестве активных модификаторов-разбавителей композиций более перспективно, чем 2-метил-2,3,5,6-диэпоксидекан-4-он (I). Это позволяет получать эпоксидные композиции с низкой исходной вязкостью и хорошими физико-механическими свойствами, что расширяет области применения этих композиций.

Литература

1. Чернин И.З., Сметов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. 1982. 230 с.
2. Справочник по композиционным материалам: /Под ред. Дж. Любина; Пер. с англ. А.Б. Геллера, М.М. Гельмонта; Под ред. Б.Э. Геллера. М.: Машиностроение, 1988. – 446 с.

Таблица 2. Физико-механические свойства смолы ЭД-20, модифицированной эпоксисоединениями.

Модифицирующая добавка	Содержание модифицирующей добавки, масс.ч.	Разрушающее напряжение, МПа			Относительное удлинение при разрыве, %	Ударная вязкость, кДж/м ²	Электрическая прочность, кВ/мм	Теплостойкость по Вика, °
		при растяжении	при изгибе	при сжатии				
Без добавки ЭД + ПЭПА/ МА (без модификатора)	-	36/48	105/10	130/135	1,8/1,5	9/11	20/21	110/140
Соед. I	10	54/61	128/135	143/152	5,6/5,9	11/12	30/34	142/174
	20	72/79	156/165	181/191	8,9/9,4	12/14	35/40	170/199
	30	65/70	149/161	173/180	8,1/7,6	11/12	28/26	148/178
Соед. III	10	61/67	155/164	160/172	6,8/6,5	14/15	34/36	150/186
	20	72/96	175/188	197/203	9,7/8,8	18/20	50/54	189/224
	30	62/86	166/175	184/200	10,8/9,2	17/16	38/42	169/209

Примечание: числитель – отвердитель ПЭПА (15 масс.ч.); знаменатель – МА (50 масс.ч.).

3. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам М.: Энергия, 1973, с.415.
4. Чалаев Н.М. Новое в производстве и применении добавок для модификации полимерных материалов. // Пласт. массы. 2010. № 5. с. 3–6.
5. Осипов П.В., Осипчик В.С., Смотрова С.А., Томильчик А.Я. Исследование свойств модифицированных эпоксисодержащих олигомеров. // Пласт. массы. 2011. № 2. с.4–7.
6. Ахмедов М.А., Садых-заде С.И., Кязимов Ш.К. Новые модификаторы для эпоксидных смол. // Пласт. массы, 1981, № 3, с.59.
7. Ахмедов Э.Н., Шахназарли Р.З., Рамазанов Г.А., Гулиев А.М. Синтез и изучение эпоксициклопропанов на свойства эпоксидных композиций //Химические проблемы, 2016, №1, с. 36–40.
8. Загидуллин А.И., Ефремова А.А., Гарипов Р.М., Дебердеев Р.Я. Влияние реакционноспособных модификаторов на свойства эпоксидных композиций // Вестник КГТУ. 2003. № 1. с. 313–319.
9. Курбанов С.Б., Гусейнов М.М., Гусиев Н.Х., Агаева Э.А. Непредельные эпоксикетоны – модификаторы эпоксидной смолы // Пласт. массы, 1988, № 5, с.47–48.
10. Гусиев Н.Х., Курбанов С.Б., Мамедов Э.Ш., Агаева Э.А. Конденсация 4-метил-3,4-эпокси-2-пентанона с алифатическими альдегидами в гомогенном щелочном катализе //Азерб. хим. жур., 1998, № 1, с. 57–60.
11. Курбанов С.Б., Мамедов Э.Ш., Агаева Э.А. Синтез алициклических непредельных эпоксикетонов в условиях межфазного катализа. //Докл. АН Азерб. ССР, 1989, № 9, с. 31–35.
12. Петько И.П., Батог А.Е., Артемов В.Н., Бейда В.И., Стенко О.П., Пандази И.Ф. Алифатически-циклоалифатические диэпоксиды как разбавители эпоксидных композиций. // Пласт. массы, 1981, № 1, с. 59–60.
13. Мальшко М.Т., Кудрявцева М.И., Насыбуллина Ф.Г., Мухамедова Л.А. О синтезе некоторых диэпоксиэфиров //Изв. высших учебных заведений, сер. хим.технологии. 1981. Т.ХХIV. № 1. с. 42–43.