
ХИМИЯ

УДК 547.717

ОТВЕРЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕСАХЛОРЕТАН

Балаева С.М.*, Беева Дж.А., Алтуева А.М., Шетов Р.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*safiyat.balaeva@mail.ru

В статье представлены сведения об отверждении эпоксидных олигомеров, содержащих гексахлорэтан, различными отвердителями, получены эпоксидные полимеры с хорошими технологическими свойствами.

Изучено влияние различных факторов на продолжительность процесса отверждения и выход продуктов.

Полученные в результате новые заливочные компаунды продемонстрировали высокую термическую устойчивость.

Ключевые слова: отверждение, получение эпоксидных полимеров, термическая устойчивость адгезивов

CURING AND PROPERTIES OF EPOXY POLYMERS CONTAINING HEXACHLOROETHANE

Balaeva S.M., Beeva D.A., Altueva A.M., Shetov R.A.

Kabardino-Balkarian State University

The article provides information on the curing of epoxy oligomers containing hexachloroethane with various hardeners, and epoxy polymers with good technological properties have been obtained.

The influence of various factors on the duration of the curing process and the yield of products has been studied. The resulting new filling compounds had good thermal stability.

Keywords: curing, production of epoxy polymers, thermal stability of adhesives

В данной статье исследуется отверждение хлорсодержащего олигомеров диаминами на воздухе. Это важно, поскольку эпоксидные олигомеры в подавляющем большинстве случаев приобретают технически важные свойства только после образования сетчатой структуры полимера.

Контроль за процессом отверждения проводили методом ИК-спектроскопии. Для количественного определения конверсии эпоксидных групп в качестве аналитической использовали полосу валентных колебаний эпоксидной группы 920 см^{-1} .

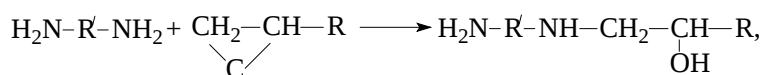
Точное измерение толщины полимерного слоя было затруднено из-за неравномерности и усадки полимера при отверждении. Чтобы исключить влияние толщины на результат измерений, применяли

метод «внутреннего стандарта». За меру содержания эпоксидных групп использовали не оптическую плотность аналитической полосы $D_{920\text{ см}^{-1}}$, а ее отношение к оптической плотности стандарта, т.е. $D_{920}/D_{\text{ст}}$. В качестве стандарта использовали полосу, соответствующую колебаниям ароматического ядра (1510 см^{-1}), так как концентрация их остается неизменной в процессе отверждения.

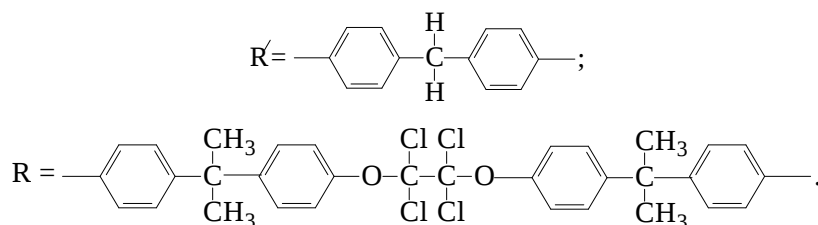
Исследования процесса отверждения проводили на олигомере 2ДФП+ГХЭ, в качестве отвердителя использовали ДАДФМ (диаминодифенилметан). Оптическую плотность аналитической полосы и полос стандарта определяли методом базовой линии, содержание эпоксидных групп определяли в процентном соотношении к исходному значению.

Исследования проводили при температурах: 295, 333, 353, 373, 393, 513 К.

После смешения олигомера с диамином и последующей термообработке установлено снижение интенсивности полосы 920 см^{-1} за счет протекания реакции:



где



На рисунке 1 приведены кривые конверсии эпоксидных групп эпоксиолигомера 2ДФП+ГХЭ в зависимости от времени отверждения. Резкое снижение значений на начальном участке указывает на благоприятные условия для процесса сшивания.

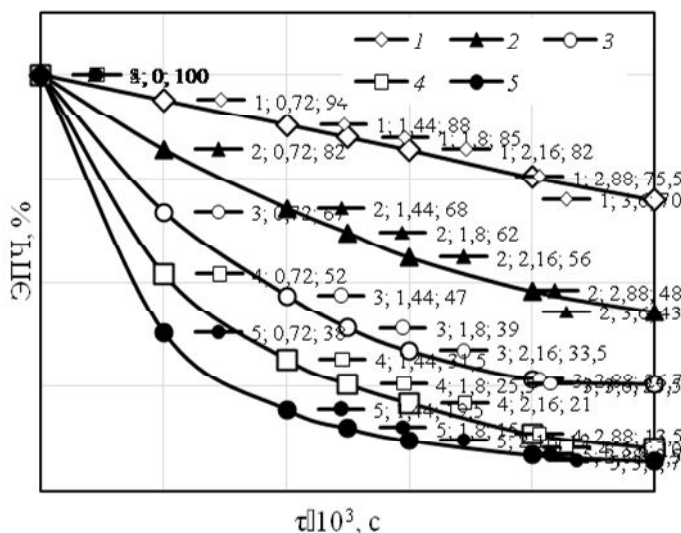


Рисунок 1 – Кривые конверсии эпоксидных групп олигомера на основе 2ДФП +ГХЭ, отвердитель ДАДФМ, при различных температурах: 1 – 333 К, 2 – 353 К, 3 – 373 К, 4 – 393 К, 5 – 513 К

По мере роста поперечных сшивок система становится все более вязкой, подвижность эпоксидных групп и макромолекул в целом сильно ограничивается, чем можно объяснить изменение формы кривых конверсии эпоксидных групп.

Как и ожидалось, с повышением температуры отверждения, увеличивается глубина превращения эпоксидных групп (рисунок 1) и выхода сшитого продукта (рисунок 2). Исследование отверждения хлорсодержащего эпоксиолигомера показало, что он более активно участвует в реакции полимеризации с диамином, чем промышленный эпоксиолигомер ЭД-20 (таблица 1).

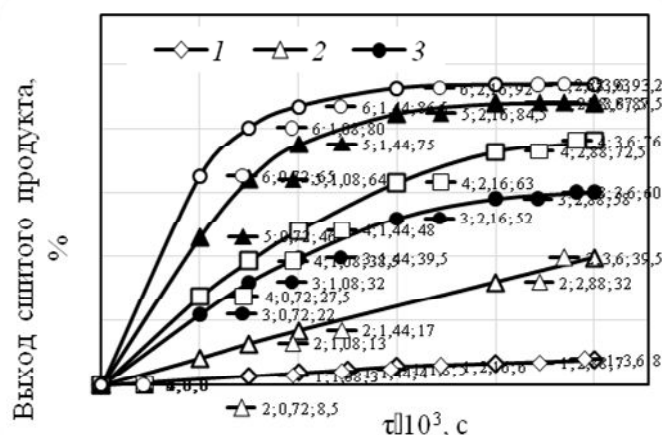


Рисунок 2 – Кривые зависимости выхода сшитого продукта 2ДФП+ГХЭ (ДАДФМ) от продолжительности отверждения: 1 – 295 К; 2 – 333 К; 3 – 353 К; 4 – 373 К; 5 – 393 К; 6 – 513 К

Таблица 1 – Зависимость времени начала гелеобразования эпоксиолигомеров от температуры

№ п/п	Т, К	Время начала гелеобразования, 10^3 сек.	
		олигомер 2ДФП+ГХЭ	олигомер ЭД-20
1	295	5,04	6,06
2	333	1,44	2,10
3	353	0,36	0,54
4	373	0,3	0,4
5	393	0,18	0,36
6	513	0,12	0,30
7	533	0,024	0,028

На рисунке 3 приведены ИК-спектры отвержденного и неотвержденного продукта. Можно заметить, что после отверждения полоса поглощения соответствующей гидроксильной группы расширяется. Это связано с образованием гидроксильных групп в реакциях полимеризации эпоксидных групп и аминогрупп.

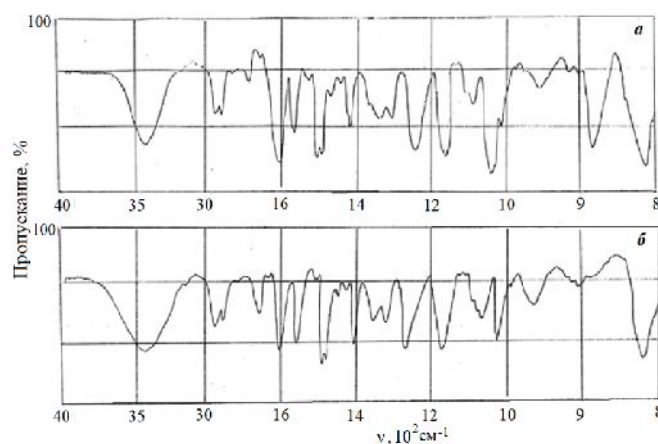
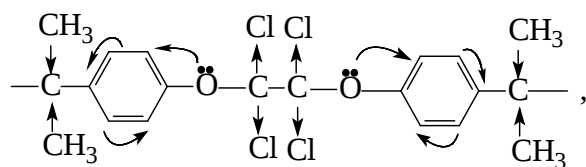


Рисунок 3 – ИК-спектры эпоксиолигомера на основе 2ДФЦ + ГХЭ (ДАДФМ): а) исходное состояние при 295 К, б) после отверждения при 513 К, время отверждения $2,88 \cdot 10^3$ сек.

Как уже отмечалось выше, хлорсодержащий эпоксиолигомер является более активным в реакции между олигомером и диамином, чем ЭД-20. Эта повышенная активность хлорсодержащего олигомера, вероятно, связано с присутствием в молекуле олигомера сильно полярных атомов хлора, влияние кото-

рых в молекуле олигомера можно представить по следующей схеме, что в свою очередь, способствует активизации эпоксидных групп.



Из экспериментальных данных установлено, что оптимальной температурой отверждения хлорсодержащего олигомера 2ДФП+ГХЭ является температура 393 К, а время отверждения составляет $1,44 \cdot 10^3$ сек.

Таким образом, исследования термического отверждения хлорсодержащего полимера показали, что степень отверждения зависит от природы исходного олигомера, продолжительностью и температурой. Наличие сильно полярных заместителей значительно повышает активность эпоксидных групп.

Поскольку эпоксидные олигомеры используются только после отверждения, мы сосредоточились на исследовании свойств полимерных материалов.

Синтезированные эпоксиолигомеры отверждались как аминными, так и ангидридными отвердителями.

В таблице 2 приведены наиболее доступные реагенты, выбранные нами в качестве отвердителей. Одним из критериев практического применения полимеров является их термостойкость. Для изучения термостойкости хлорсодержащих эпоксидных полимеров нами был выбран термогравиметрический метод. Значения температуры потери 2, 10 и 50 % массы в атмосфере воздуха приведены в таблице 3.

Таблица 2 – Исходные соединения, используемые в качестве отвердителей

Название	Структурная формула	Сокращенное обозначение
Диаминодифенилметан		ДАДФМ
Диэтилентриамин	$H_2N-C_2H_4-NH-C_2H_4-NH_2$	ДЭТА
Диаминодифенилсульфон		ДАДФС
Изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид		ИМТГФА

Таблица 3 – Температуры потери 2, 10 и 50 % массы отвержденных хлорсодержащих эпоксидных полимеров

Эпоксиолигомер	Потеря массы, %	Отвердитель			
		ДЭТА	ДАДФМ	ДАДФС	ИМТГФА
2ДФП+ГХЭ	2	531	538	543	523
	10	583	578	603	663
	50	638	678	663	663
2ДОДФС+ ГХЭ	2	528	563	593	553
	10	573	583	633	613
	50	773	793	773	733
ЭД-16	2	473	—	498	—
	10	508	—	520	—
	50	597	—	605	—

В таблице 3 приведены значения температуры потери массы эпоксидных полимеров, сопоставленные с промышленной эпоксидной смолой ЭД-16. Сравнение полученных термогравиметрическим мето-

дом значений температуры потерь массы эпоксидных полимеров, полученных при отверждении различными отвердителями, показывает, что термостойкость эпоксидных полимеров зависит от природы не только дифенола, но и отвердителя и возрастает в последовательности: ДЭТА < ДАДФМ < ИМТГФА < ДАДФС.

Исследована также адгезионная прочность эпоксидных полимеров в сравнении с промышленным ЭД-16 (рисунок 4).

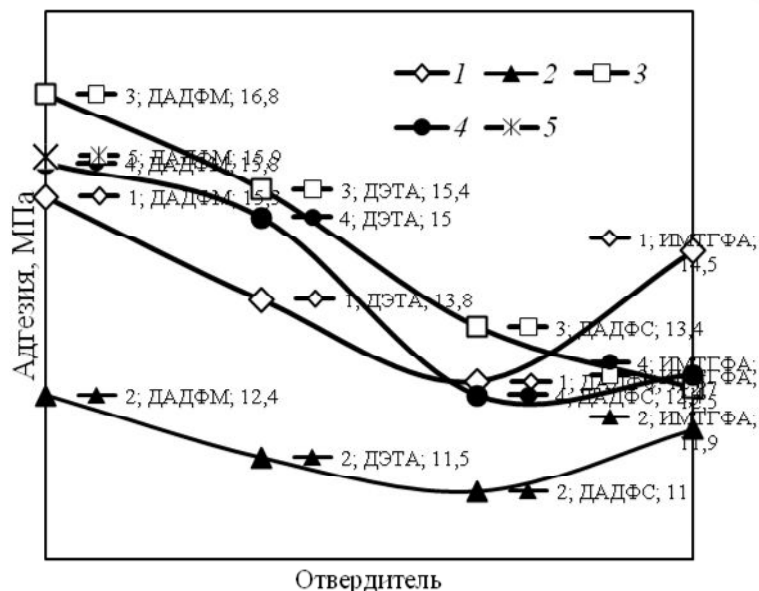


Рисунок 4 – Адгезионная прочность ЭПС на основе: 2ДФП+ГХЭ (1); ДОДФС+ГХЭ (2); 2РЗЦ+ГХЭ (3); 2ГХН + ГХЭ (4); ЭД-16 (5)

В результате исследований установлено, что адгезионная прочность растет с уменьшением молекулярной массы. Это можно объяснить тем, что с увеличением молекулярной массы уменьшается эпоксидное число, что и приводит к уменьшению адгезионной прочности. Более высокая адгезионная прочность эпоксидных олигомеров с меньшей молекулярной массой может быть также частично объяснена реологическими свойствами жидких смол, которые характеризуются более низкой молекулярной массой.

Из рисунка 4 видно, что эпоксидные полимеры, полученные с использованием отвердителя ДАДФМ, обладают более высокой адгезионной прочностью, что, вероятно, связано с наличием CH_2 -групп между двумя ароматическими кольцами в ДАДФМ, которые придают некоторую дополнительную гибкость макромолекуле.

Проведенные исследования показали, что синтезированные хлорсодержащие эпоксидные олигомеры и полимеры обладают хорошими термическими показателями, адгезионными свойствами, что позволяет их рассматривать как перспективные термо- и огнестойкие адгезионные материалы.

Библиография

1. Алентьев А.Ю., Яблокова М.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов: учебное пособие. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. 69 с.
2. Беев А.А., Микитаев А.К. Снижение горючести эпоксидных смол с использованием галогенсодержащих эпоксисоединений // Пластические массы. 1986. № 2. С. 51–53.
3. Лигидов М.Х., Козлов Г.В., Беев А.А. Гомогенная и негетогенная кинетика отверждения галогенсодержащих эпоксиполимеров // Изв. ВУЗов. Сер. Химия и технология. 2001. Т. 44, № 3. С. 27–30.