

УДК 678.01; 678.072

РЕЦЕПТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

Мостовой А.С.

Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», Энгельс, e-mail: Mostovoy19@rambler.ru

Целью данной работы являлась разработка и исследование эпоксидных композиций, обладающих пониженной горючестью, высокой эластичностью и необходимыми механическими свойствами для различных отраслей промышленности. Представленные данные показывают возможность использования в качестве пластификаторов олеиновую кислоту, δ -хлорбутиловый эфир- β -хлорпропионовой кислоты и олигооксипропиленгликоль, обеспечивающие повышение ударных характеристик, прочности при изгибе, термостойкости и термостойкости материалов на основе эпоксидного олигомера. Методом ИК-спектроскопии доказано наличие химического взаимодействия между функциональными группами эпоксидного олигомера и всеми исследуемыми пластификаторами.

Ключевые слова: эпоксидные смолы, отверждение, пластификатор, модификация, эластические свойства, огнестойкость, физико-механические свойства

PRESCRIPTION MODIFICATION OF EPOXY RESIN USING NEW HIGH-PERFORMANCE PLASTICIZERS

Mostovoy A.S.

Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, head of laboratory of Modern Methods of Research of Functional Materials and Systems, Engels, e-mail: Mostovoy19@rambler.ru

The aim of this work is the development and research of epoxy compositions having reduced flammability, high elasticity and mechanical properties required for various industries. These data was demonstrated the possibility of use as plasticizers: oleic acid, δ -chlorobutyl ether- β -chloropropionic acid and oligoooksipropilenglikol providing enhanced impact properties, bending strength, heat resistance and the heat resistance material based of epoxy oligomer. By IR spectroscopy proved the presence of the chemical interaction between the functional groups of the epoxy oligomer and all the studied plasticizers.

Keywords: epoxy resin, curing process, plasticizer, modification, elastic properties, fire resistance, physico-mechanical properties

Полимеры являются обязательными компонентами практически всех элементов изоляции электрических машин, аппаратов и кабельных изделий. Их широко применяют также для защиты изоляции от механических воздействий и агрессивных сред. Использование полимеров обуславливает возможность создания электрооборудования с высокими технико-экономическими характеристиками и повышенной эксплуатационной надежностью [2–10].

Электротехническая, автомобильная промышленности и радиоэлектроника – одни из крупнейших потребителей полимеров, в частности эпоксидных смол и компаундов на их основе [2–9].

Полимерные материалы на основе эпоксидных смол находят широкое применение при герметизации изделий электронной техники, при изоляции токоведущих частей деталей электротехнического назначения, для пропитки и заливки узлов в авиа-, судно- и автомобилестроении [2–10].

В связи с развитием технологии производства интегральных микросхем, узлов

деталей машин (модулей зажигания), созданием новых конструктивных элементов изменяются и требования к герметизирующим материалам. Разработка принципиально новых систем требует для своей реализации новых материалов, в том числе пропиточных и заливочных компаундов, что возможно осуществить модификацией существующих эпоксидных олигомеров. Целью модификации является: улучшение технологических свойств, снижение внутренних напряжений, горючести, повышение устойчивости к удару, эластичности и снижение усадки [2–9].

Автомобильная, электронная, электротехническая и другие отрасли промышленности предъявляют жесткие требования к полимерным композиционным материалам по таким показателям, как устойчивость к горению, необходимая эластичность и способность сохранять эксплуатационные свойства при циклическом воздействии температур [2–4, 6, 9].

Поэтому разработка методов направленного регулирования свойств эпоксидных

материалов путем модификации пластификаторами, эластификаторами и введением наполнителей приобретает особую значимость и актуальность [2–10].

Практически реализация этих исследований и разработок приведет к созданию эпоксидных компаундов с повышенным комплексом свойств, надежностью и долговечностью.

Целью данной работы является разработка и исследование эпоксидных композиций, обладающих пониженной горючестью, высокой эластичностью и необходимыми механическими свойствами для различных отраслей промышленности.

Модификация заключается в целенаправленном изменении структуры полимеров на различных уровнях и связанных с ней свойств.

Наиболее распространенным в литературе [2–10] является деление существующих методов модификации на три основные группы: химические, физико-химические и физические, которые, в свою очередь, подразделяются на:

- химические: изменение химического строения олигомера, варьирование типа отвердителя, введение реакционноспособных добавок;

- физико-химические: легирование, введение ПАВ, совмещение с инертными пластификаторами или разбавителями, растворимыми в олигомере, введение твердых нерастворимых высокодисперсных добавок (минеральных или органических наполнителей);

- физические: предварительная энергетическая обработка олигомера ультразвуком, вибрацией, токами высокой частоты, обработка систем в процессе отверждения.

Материалы и методы исследования

Разрабатывались составы на основе эпоксидной диановой смолы марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-93). В качестве отвердителя эпоксидного олигомера применялся отвердитель аминного типа – полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ 6-02-594-85), способный формировать трехмерную сетчатую структуру в отсутствие нагрева.

Для пластификации эпоксидных композитов в работе использовали:

1. Олеиновую кислоту (ОК) (ТУ 9145-172-4731297-94), содержащую в молекуле только одну ненасыщенную связь. Олеиновая кислота, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ – мононенасыщенная жирная кислота, относится к группе Омега-9 ненасыщенным жирным кислотам. По физическим свойствам олеиновая кислота представляет собой бесцветную вязкую жидкость с температурой плавления от 13,4 до 16,3 °С в зависимости от модификации, температурой кипения 286 °С и плотностью 0,895 г/см³. Олеиновая кислота растворяется в органических растворителях, но нерастворима в воде. Олеиновая кислота является наиболее распространенной

в природе ненасыщенной жирной кислотой и содержится во многих растительных и животных жирах в виде сложных эфиров – глицеридов. Она содержится в подсолнечном и оливковом масле, в говяжьем и свином жире. Олеиновую кислоту и ее производные применяют в качестве компонентов моющих средств, лаков, олиф, эмульгаторов, как пластификаторы [1].

2. Олигооксипропиленгликоль (ООПГ) – представляет собой прозрачную вязкую жидкость, с плотностью 1014 кг/м³, молекулярной массой 840–960 г/моль и динамической вязкостью 4–5 Па*с, выбор этого соединения связан с возможностью его химического взаимодействия с эпоксидным олигомером, обеспечивающим повышение свойств композита;

3. δ-хлорбутиловый эфир-β-хлорпропионовой кислоты (ХБЭХПК). Выбор этого соединения обусловлен наличием в его составе ингибитора горения – хлора (Cl). Образующийся при пиролизе композиций хлор, попадая в газовую фазу, разбавляет горючие газы, снижая концентрационный предел воспламенения [2–4, 6].

В работе исследования выполнены с применением следующих методов:

- определение разрушающего напряжения при изгибе [ГОСТ 4648-71];

- определение ударной вязкости [ГОСТ 4647-80];

- определение твердости по Бринеллю [ГОСТ 4670-91];

- определение теплостойкости по Вика [ГОСТ 15088-83];

- определение потери массы образца при поджигании на воздухе (метод «Огневого трубы») [ГОСТ 21793-76];

- химическое взаимодействие компонентов оценивали методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) на ИК-Фурье спектрометре «IRTacer-100» фирмы Shimadzu. Исследования проводили в области длин волн 500–4000 см⁻¹;

- определение интенсивности колебания ИК-спектров определяли с помощью программного обеспечения «LabSolutionsIR» фирмы Shimadzu;

- изменение массы, скорости изменения массы и величин тепловых эффектов при нагреве образцов изучалось с применением метода термогравиметрического анализа с использованием дериватографа системы «Паулик – Паулик – Эрдей» фирмы MOM марки Q-1500D, [ГОСТ 29127-91].

Результаты исследования и их обсуждение

При выборе пластификаторов оценивали их влияние на свойства эпоксидного композита (табл. 1). В исследованиях количество вводимого пластификатора изменялось от 10 до 20 масс.ч.

Выбор количества вводимых пластификаторов проводили по показателям устойчивости к статическому изгибу и ударной вязкости, как наиболее полно отражающим влияние пластификаторов на эластические свойства композиций.

По данным критериям выбора, рациональным является содержание всех пластификаторов в количестве 15 масс.ч. (табл. 1), так как при этом достигаются максимальные значения исследуемых свойств.

Таблица 1

Влияние пластификаторов на свойства эпоксидного полимера

Состав композиции, масс.ч., отвержденной 15 масс.ч. ПЭПА	$G_{из}$, МПа	$a_{уд}$, кДж/м ²	H_b , МПа	T_b , °С	X, %
100ЭД-20	17	3	225	86	98
100ЭД-20+10ОК	92	13	209	148	98
100ЭД-20+15ОК	105	17	165	140	97
100ЭД-20+20ОК	68	10	135	138	93
100ЭД-20+10ХБЭХПК	83	8	190	124	92
100ЭД-20+15ХБЭХПК	91	10	150	112	90
100ЭД-20+20ХБЭХПК	60	6	135	100	88
100ЭД-20+10ООПГ	48	7	175	160	98
100ЭД-20+15ООПГ	68	10	160	162	96
100ЭД-20+20ООПГ	53	5	140	164	93

Примечание. $G_{из}$ – разрушающее напряжение при изгибе; $a_{уд}$ – ударная вязкость; H_b – твердость по Бринеллю; T_b – теплостойкость по Вика; X – степень отверждения; коэффициент вариации по свойствам 4–5%.

При дальнейшем увеличении содержания пластификаторов снижается устойчивость композитов к изгибающим и ударным нагрузкам, а также происходит их миграция на поверхность отвержденного образца.

Анализ физико-механических свойств показывает, что введение 15 масс.ч. ОК, ХБЭХПК или ООПГ повышает в 4–6 раз устойчивость эпоксидного композита к изгибающим нагрузкам и в 3–5 раз – устойчивость к удару (табл. 1).

Представленные данные показывают возможность использования ОК, ХБЭХПК и ООПГ для повышения ударных характеристик и прочности при изгибе материалов на основе эпоксидного олигомера.

Из представленных в табл. 1 данных видно, что наиболее эффективным пластификатором для эпоксидного полимера является ОК, так как при ее введении достигаются максимальные значения разрушающего напряжения при изгибе и ударной вязкости.

Из табл. 1 видно, что добавление всех пластификаторов незначительно снижает степень отверждения, при этом наблюдается также снижение твердости композитов на основе эпоксидной смолы.

По-видимому, при введении пластификаторов в эпоксидный полимер происходит увеличение расстояния между реакционными центрами, что и приводит к снижению степени отверждения и твердости композиций.

Наличие химического взаимодействия между функциональными группами пластификаторов и эпоксидного олигомера доказано методом ИК-спектроскопии (рисунок). В ИК-спектрах составов, содержащих 15 масс.ч. ОК в отсутствие отвердителя

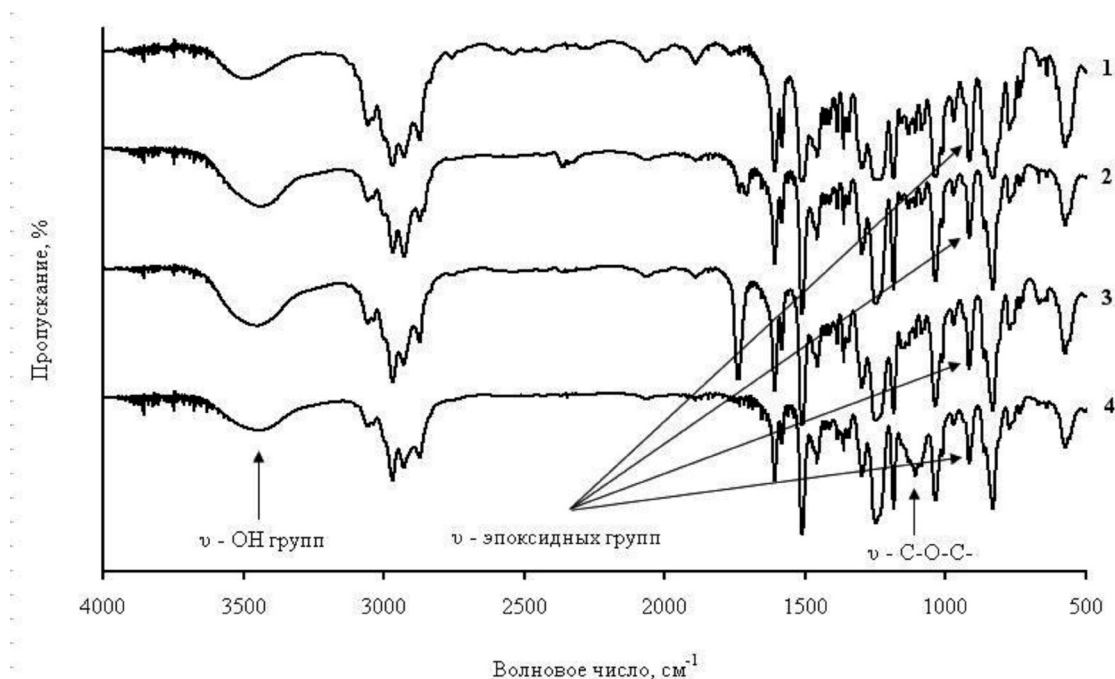
(рисунок, кр. 2), сокращается (на 54%) пик колебания эпоксидных групп (при 910 см⁻¹) и увеличивается (на 25%) пик колебания гидроксильных групп (при 3470 см⁻¹), образующихся при раскрытии эпоксидного цикла, что доказывает наличие химического взаимодействия между компонентами.

В ИК-спектрах составов, содержащих 15 масс.ч. ХБЭХПК в отсутствие отвердителя (рисунок, кр. 3), сокращается (на 44%) пик колебания эпоксидных групп (при 910 см⁻¹) и увеличивается (на 28%) пик колебания гидроксильных групп (при 3470 см⁻¹), образующихся при раскрытии эпоксидного цикла, что доказывает наличие химического взаимодействия между компонентами.

В ИК-спектрах эпоксидных составов, содержащих 15 масс.ч. ООПГ в отсутствие отвердителя (рисунок, кр. 4), сокращается (на 56%) пик колебания эпоксидных групп (при 910 см⁻¹), образуется (при 1110 см⁻¹) пик, соответствующий колебаниям -C-O-C-связи, отсутствующий в спектре эпоксидного олигомера и увеличивается (на 15%) пик колебания гидроксильных групп (при 3470 см⁻¹), образующихся при раскрытии эпоксидного цикла, что доказывает наличие химического взаимодействия между компонентами (рисунок).

Также доказательством наличия химического взаимодействия служит высокая степень отверждения композиций после введения отвердителя, составляющая 97, 96 и 90%, при содержании ОК, ООПГ и ХБЭХПК, соответственно, в количестве 15 масс.ч. (табл. 1).

Введение ХБЭХПК, ОК и ООПГ в эпоксидный олигомер приводит к значительному, на 44, 60 и 100%, соответственно, повышению теплостойкости по Вика (табл. 1).



ИК-спектры образцов: 1 – ЭД-20; 2 – 100ЭД-20+15ОК; 3 – 100ЭД-20+15ХБЭХПК; 100ЭД-20+15ООПГ

Таблица 2

Физико-химические свойства эпоксидных композитов

Состав композиции, масс.ч., отвержденной 15 масс.ч. ПЭПА	Начальная температура пиролиза, °С	Температурный интервал пиролиза, °С	Выход карбонизованных структур при T _к , % масс.	Потери массы при поджигании на воздухе, %
100ЭД-20	200	200-390	40 (390 °С)	78
100ЭД-20+15ООПГ	240	240-410	59 (410 °С)	40
100ЭД-20+15ХБЭХПК	245	245-370	58 (370 °С)	27
100ЭД-20+15ОК	260	260-410	65 (410 °С)	37

Примечание. T_к – конечная температура основной стадии пиролиза.

По данным термогравиметрического анализа, введение в эпоксидный полимер ОК, ХБЭХПК и ООПГ повышает его термостойкость, что проявляется в смещении начальной температуры деструкции композиций в область более высоких температур (табл. 2).

Наиболее эффективным соединением, снижающим горючесть эпоксидного полимера, является ХБЭХПК. Увеличение выхода карбонизованных структур при введении в эпоксидный состав ХБЭХПК (табл. 2), приводит к уменьшению выделения летучих продуктов пиролиза в газовую фазу, а также образующихся при пиролизе композиций, содержащих ХБЭХПК, хлор, попадая в газовую фазу, разбавляет горючие газы, снижая концентрационный предел воспламенения, что в целом обеспе-

чивает снижение горючесть эпоксидного композита, которое проявляется в снижении потери массы при поджигании на воздухе с 78 до 27% (табл. 2).

Заключение

В результате проведенных исследований было установлено, что применение ОК, ХБЭХПК и ООПГ в качестве пластификатора для эпоксидного полимера является эффективным способом для создания композиций с улучшенными физико-механическими свойствами, повышенной термо- и теплостойкостью. Наиболее эффективным соединением, снижающим горючесть эпоксидного полимера, является ХБЭХПК, обеспечивая снижение потерь массы при поджигании на воздухе с 78 до 27%.

Список литературы

1. Дмитренко А.И. Исследование свойств древесины, обработанной олеиновой кислотой, с использованием методов оптимизации эксперимента / А.И. Дмитренко, С.С. Никулин, А.С. Грачева // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. – 2014. – № 2–1. – С. 322–327.
2. Мостовой А.С. Исследование процессов при пиролизе и горении модифицированных эпоксидных полимеров / А.С. Мостовой, Л.Г. Панова, А.А. Санукова, Е.В. Плакунова // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2013. – № 8. – С. 17–21.
3. Мостовой А.С. Разработка огнестойких эпоксидных композиций и исследование их структуры и свойств / А.С. Мостовой, Е.В. Плакунова, Л.Г. Панова // Перспективные материалы. – 2014. – № 1. – С. 37–43.
4. Мостовой А.С. Разработка составов и исследование свойств пожаробезопасных эпоксидных компаундов / А.С. Мостовой, Е.В. Плакунова, Л.Г. Панова // Дизайн. Материалы. Технология. – 2012. – № 5 (25). – С. 135–137.
5. Осипов П.В., Осипчик В.С., Смотрова С.А., Савельев Д.Н. Регулирование свойств наполненных эпоксидных олигомеров // Пластические массы. – 2011. – № 4 – С. 3–5.
6. Плакунова Е.В. Структура и свойства эпоксидных термореактопластов / Е.В. Плакунова, Е.А. Татаринцева, А.С. Мостовой, Л.Г. Панова // Перспективные материалы. – 2013. – № 3. – С. 57–62.
7. Садыгов Ш.Ф., Ищенко Н.Я., Агаева С.А. Модификация ЭД-20 глицидными эфирами некоторых бензойных кислот // Пластические массы. – 2008. – № 3. – С. 24–26.
8. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф., Цветков Р.В. Термомеханические и адгезионные свойства полимерных материалов, полученных отверждением модифицированной эпоксидной смолы // Перспективные материалы. – 2014. – № 4. – С. 30–36.
9. Ширшова Е.С. Изучение влияния модификаторов на свойства эпоксидных композиций / Е.С. Ширшова, Е.А. Татаринцева, Е.В. Плакунова, Л.Г. Панова // Пластические массы. – 2006. – № 12. – С. 34–36.
10. Rahul Kumara, Kausik Kumarb, Prasanta Sahooc, Sumit Bhowmika. Study of mechanical properties of wood dust reinforced epoxy composite // Procedia Materials Science. – 2014. – № 6. – P. 551–556.