

С.Н. Савин, Т.В. Ложичевская, И.М. Ракипов

ПРИМЕНЕНИЕ АЛКИЛОКСИРАНОВ В КАЧЕСТВЕ АКТИВНЫХ РАЗБАВИТЕЛЕЙ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Одесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров
Одесский государственный медицинский институт, кафедра химии
Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, г. Одесса

Изучено влияние ряда нормальных алкилоксиранов на процесс отверждения эпоксициановой смолы полиэтиленполиамином. Определены оптимальные соотношения компонентов, начальная скорость отверждения, твёрдость и ударная вязкость полученных полимеров.

Введение

Эпоксидные полимеры обладают высокими физико-механическими характеристиками. Использование различных типов отвердителей позволяет контролировать процесс отверждения эпоксидных смол (ЭС) путём повышения или снижения температуры в интервале от 20 до 200°C. Для формирования изделий из ЭС при относительно низких температурах (20–40°C) в качестве отвердителя наиболее эффективен полиэтиленполиамин (ПЭПА). Такой полимер имеет относительно низкую степень отверждения и, вследствие этого, низкие прочностные характеристики, которые после прогрева до 80–100°C достигают таких же высоких значений, как и при использовании высокотемпературных отвердителей [1–2]. Основным недостатком композиций ЭД-20+ПЭПА является их высокая вязкость, что приводит к некоторым затруднениям при получении образцов для испытаний и готовых изделий. Вязкость может быть снижена путём повышения температуры, но высокая скорость отверждения может привести к перегреву и закипанию системы. Так, в работе [3] для получения ориентированных полимерных композитов вместо эпоксидной системы был использован значительно менее вязкий триэтиленгликольдиметакрилат, что не позволило увеличить содержание металла выше 65–70 мас.%. Использование в качестве добавок растворителей и пластификаторов не позволяет получать блочные полимеры с достаточной высокой прочностью. Один из способов решения проблемы – использование активных разбавителей (АР) – низкомолекулярных соединений, содержащих одну эпоксидную группу.

В данной работе нами была поставлена задача исследовать возможность использования в качестве АР для ЭС, ряда нормальных алкилоксиранов. В качестве основных параметров оцен-

ки влияния АР на эпоксидные композиции были выбраны: вязкость, начальная скорость отверждения, прочность полученных полимеров.

Экспериментальная часть

Синтез АР проводили путём конденсации эпихлоргидрина (ЭХГ) с соответствующими спиртами по методике [4]. В круглодонную колбу объёмом 250 мл, установленную на ледяной бане с обратным холодильником и механической мешалкой, загружали 0,5 моль спирта и 0,2 моль сухого КОН, затем, по каплям, при постоянном перемешивании, добавляли ЭХГ в количестве 0,2 моль. После прекращения тепловыделения баню прогревали до 60°C и выдерживали 2 ч. Затем продукт реакции отфильтровывали, отгоняли остаток спирта и ЭХГ при 150 мм. рт.ст. и перегоняли при 20 мм. рт.ст.

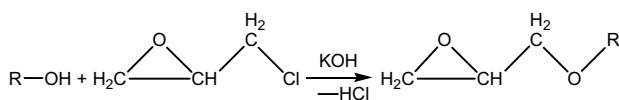
Полученные продукты исследовали методом ИК спектроскопии на двулучевом спектрофотометре SPECORD-75 IR и масс-спектроскопии на масс-спектрометре МХ-1321 (с прямым вводом образца, температура источника 220°C), ионизацию проводили пучком электронов с энергией 70 эВ. Вязкость изученных систем определяли с помощью капиллярного вискозиметра ВЗЖ-2 с диаметром капилляра 1,79 мм.

Отверждение ЭС проводили при соотношении ПЭПА к эпоксидным группам: 38,1 г на 1 моль, что соответствует максимальной глубине протекания реакции [4]. Режим отверждения: 35°C – 3 ч, 90°C – 2 ч, 150°C – 5 ч. Начальную скорость и глубину отверждения определяли методом дилатометрии по методике [5], с использованием катетометра КМ-6. Использовали специальные разборные дилатометры, которые перед установкой в термостат центрифугировали 2–3 мин при скорости 9000 об./мин на центрифуге ЦУМ-1. Также для удаления пузырьков воздуха после заливки в форму из полиэтилена центрифугировали образцы для определе-

ния плотности и твёрдости. Для определения плотности использовали цилиндрические образцы отверждённых эпоксидов диаметром 8 мм и высотой 25 мм. Образец взвешивали с точностью до 0,0001 г. Объём определяли по вытеснению воды в градуированной пробирке, установленной в водяном термостате. Изменение высоты мениска определяли с помощью катетометра с точностью 0,005 мм. Твёрдость по Бринеллю определяли с использованием твердометра (ГОСТ 9012-59). Диаметр полимерных образцов составлял 8 мм, высота 6 мм.

Результаты и их обсуждение

Методика синтеза алкилоксиранов в научной литературе представлена в работе [6]. Авторы предлагают проводить синтез в две стадии. Сначала длительным нагреванием (16 ч) ЭХГ со спиртом в присутствии КОН и SnCl₄ при 180°C получают 1-хлор-алкилокси-2-пропанол, который отгоняют под вакуумом. Полученный продукт добавляют по каплям в диэтиловый эфир в присутствии КОН при интенсивном перемешивании. После отгонки эфира алкилоксиран перегоняют под вакуумом. Выход составляет 50–55% [6]. Нами в данной работе было показано, что синтез возможно проводить в одну стадию, с выходом основного продукта 80–85%. Процесс может быть описан следующим уравнением химической реакции:



Все полученные алкилоксираны, несмотря на наличие напряжённого цикла, могут быть очищены перегонкой без разложения или конденсации при атмосферном давлении.

На ИК-спектрах АР наблюдаются следующие полосы поглощения, см⁻¹: 3386, 2968, 1628, 1425, 1472, 1360, 1204, 960, 920, 854, 746. Сравнивая с полосами поглощения ЭХГ, см⁻¹: 3032, 2994, 2920, 1474, 1428, 1392, 1260, 1132, 960, 924, 854, 746, можно отметить, что продукт не загрязнён остатками ЭХГ, а полосы в диапазоне 920–930 см⁻¹ и 850–890 см⁻¹ относятся к характеристическим для эпоксидных групп, что доказывает предполагаемую структуру АР. Также, наблюдается полоса 1204 см⁻¹, которая соответствует валентным колебаниям связи –С–О– и является характеристической для простых эфиров [7].

Как видно на масс-спектрах (рис. 1), пик $m/z=59$ относится к иону (CH₃–O–C≡O)⁺, который образуется при электронном ударе групп простых эфиров, а пик $m/z=46$ соответствует ионам (CH₃–C≡O)⁺, образованным из эпоксидных групп, по данным работы [8]. Относитель-

ная интенсивность пиков молекулярных ионов соединений (I) и (II) в масс-спектрах электронной ионизации не превышает 2%, а в спектрах соединений (III)–(V) пики молекулярных ионов не наблюдаются, что свидетельствует о низкой устойчивости рассматриваемых соединений к электронному удару. При этом, основные направления фрагментации соединений (I) и (II) связаны с образованием интенсивных ионов с $m/z=46$, а также ионов с пиками $m/z=44$, $m/z=59$ и $m/z=71$ средней интенсивности. Масс-спектр соединения (III) характеризуется интенсивным пиком ионов с $m/z=44$ и с пиками ионов $m/z=57$, $m/z=42$ и $m/z=73$ средней интенсивности. А для соединения (IV) характерным является интенсивный пик ионов с $m/z=57$ и менее интенсивные пики ионов с $m/z=42$, $m/z=43$ и $m/z=73$. Увеличение длины алкильного заместителя приводит к появлению дополнительного направления распада, связанного с образованием ионов $m/z=87$. При этом интенсивность таких ионов увеличивается от 1% (III) до 10% (V).

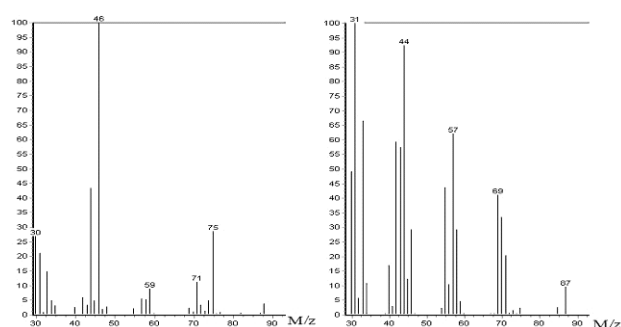


Рис. 1. Масс-спектры: а – метилоксирана; б – n-пентилоксирана

Характеристики полученных АР приведены в табл. 1. При увеличении длины алкильного радикала наблюдается незначительное увеличение вязкости и существенное повышение температуры кипения: от 116 до 159°C. Для отверждения ЭС предпочтительнее использовать АР с большей температурой кипения, так как при прогреве полученного эпоксидного полимера непрореагированный с эпоксидными группами остаток АР испаряется с меньшей скоростью, что снижает риск растрескивания образца. Кроме того, с ростом длины алкильного радикала существенно снижается токсичность АР. В данной работе мы ограничили размер алкильного фрагмента 5 атомами углерода, так как по использованной методике не удаётся получить эфир со спиртами с большей молярной массой. В гексаноле КОН не растворяется и реакция не протекает даже при длительном (более 30 ч) нагревании и интенсивном перемешивании.

Таблица 1

Характеристики АР для ЭС

Активный разбавитель	Плотность, d , г/см ³	$T_{кип}$, °С	Вязкость, $10^3 \cdot \text{Па} \cdot \text{с}$ (30°С)
ЭХГ	1,18	116	0,75
(I)	1,06	110	0,98
(II)	0,95	108	1,32
(III)	0,93	115	1,72
(IV)	0,91	134	2,16
(V)	0,89	159	2,84

Все полученные АР обладают низкой вязкостью и смешиваются как с ЭД-20, так и с ПЭПА в любых соотношениях. Как видно из рис. 2, даже при использовании (V) – разбавителя с наибольшей молярной массой вязкость композиции может быть снижена на 1–2 порядка.

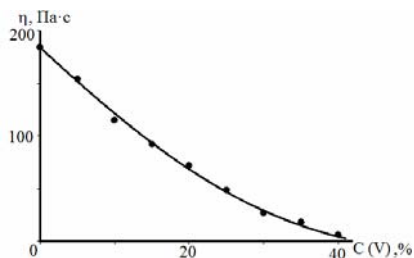


Рис. 2. Вязкость раствора (V) в ЭД-20; $T=25^\circ\text{C}$

Чтобы оценить влияние длины углеводородного радикала АР на кинетику реакции ЭС с ПЭПА, для систем с содержанием АР 25% по отношению к ЭД-20 определили начальную скорость отверждения (рис. 3). Как видно из рис. 3, использование алкилоксиранов позволяет снизить начальную скорость отверждения, но зависимость начальной скорости от содержания АР не всегда является линейной (рис. 4). Добавка ЭХГ повышает начальную скорость отверждения. Глубина отверждения также изменяется при использовании АР (рис. 5). Как видно из рис. 5, всего 10% АР настолько снижают глубину отверждения ЭС, что полученный полимер без дополнительной термообработки не может иметь удовлетворительные прочностные характеристики. После выдержки при 90°С, а затем при 150°С происходит доотверждение образцов, и их прочностные характеристики достигают высоких значений. При этом, наблюдается несколько необычное явление, для которого у нас пока нет убедительного объяснения. Сразу после прогрева (5 ч при 150°С), и, даже через 1 сут (при комнатной температуре), образцы остаются мягкими, эластичными, с крайне низкой прочностью, но уже через 2–3 сут. выдержки (при комнатной температуре), теряют эластичность и достигают высокой прочности.

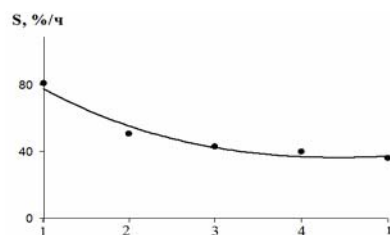


Рис. 3. Зависимость начальной скорости отверждения системы ЭД-20–ПЭПА от длины углеводородного радикала АР. Содержание АР 25%; $T=35^\circ\text{C}$

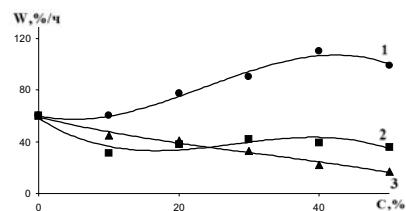


Рис. 4. Зависимость начальной скорости отверждения эпоксидной системы от содержания АР: 1 – ЭХГ; 2 – (II); 3 – (V); $T=35^\circ\text{C}$

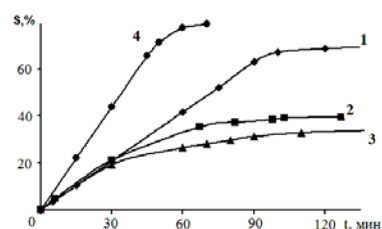


Рис. 5. Зависимость глубины отверждения от содержания активного разбавителя: 1 – без АР; 2 – 10% (V); 3 – 10% (II); 4 – 40% ЭХГ; $T=35^\circ\text{C}$

Увеличение содержания АР от 0 до 20% существенно снижает глубину на первой стадии отверждения (35°С). При дальнейшем разбавлении, от 20 до 50%, снижение глубины отверждения незначительно (рис. 6). С ростом длины углеводородного радикала эффект снижения глубины отверждения на начальной стадии усиливается.

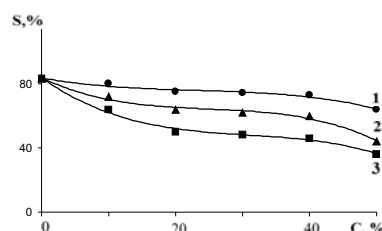


Рис. 6. Зависимость глубины отверждения эпоксидной системы от содержания АР: 1 – ЭХГ; 2 – (II); 3 – (V); $T=35^\circ\text{C}$

Снижение скорости и глубины отверждения эпоксидных полимеров на начальных стадиях без ущерба для прочностных характерис-

тик готового образца или изделия позволяет решать ряд технологических проблем: в первую очередь, увеличение объёма или повышение начальной температуры без риска перегрева и закипания системы. Так, замена диакрилата на систему 68% ЭД-20+16% (V)+16% ПЭПА позволяет увеличить содержание никеля в ориентированном композите с 75 мас.% до 85 мас.%, что приводит к повышению электропроводности на 3 порядка [3]. Кроме того, снижение вязкости в 10–50 раз и времени отверждения в 2–3 раза достаточно, чтобы обеспечить удаление из системы (в процессе отверждения) пузырьков воздуха, захваченных при перемешивании. Это может быть важным для получения полимеров с хорошими оптическими характеристиками или для изделий, у которых основная нагрузка приходится на узкие участки, например, шестерёнки.

К сожалению, предложенные системы не универсальны и имеют ограничения по толщине полученных образцов. При содержании АР до 10–12% риск растрескивания образца при прогреве отсутствует при любых размерах, но и снижение вязкости системы незначительно. Для отливки цилиндров высотой 60 мм при диаметре до 8 мм в ЭД-20 можно добавлять до 50% любого из изученных АР. При диаметре 12–15 мм, содержание АР не должно превышать 30%. При диаметре 20–25 мм можно использовать только (IV) и (V), с содержанием не более 20%.

Характеристики отверждённых полимеров приведены в табл. 2. При определённом содер-

жании АР наблюдается значительное увеличение твёрдости, по сравнению с системой ЭД-20–ПЭПА без добавок. Изначально поиск соотношений компонентов, обеспечивающих высокую прочность, не входил в задачи данного исследования – предполагалось достигнуть удовлетворительной прочности в отверждённом состоянии при максимальном снижении вязкости и некотором снижении скорости отверждения для исходной композиции. Однако, для разбавленных ЭХГ систем при правильно выбранном соотношении компонентов, обнаружено значительное увеличение твёрдости (в несколько раз), что может быть интересно для других исследований. Для подтверждения обнаруженного эффекта была изготовлена отдельная серия образцов, с интервалом в 5% содержания ЭХГ, чтобы обнаружить пик экстремального увеличения прочности (табл. 2). Высокая токсичность ЭХГ не позволяет рекомендовать его для увеличения прочности эпоксидных композитов при разработке новых технологий, но в дальнейших исследованиях, может быть найдена замена ЭХГ низкомолекулярным бифункциональным АР, например, содержащим кроме эпоксидной, третичную аминогруппу.

Как видно из табл. 2, прогрев образцов не всегда приводит к снижению их плотности. Это объясняется тем, что АР не полностью вступают в реакцию с аминогруппами и частично испаряются из сформировавшейся полимерной матрицы.

Таким образом, на основании проведенных

Таблица 2

Характеристики отверждённых полимеров

АР	С, %	Плотность, d, г/см ³ (35 ⁰ С)	Плотность, d, г/см ³ (90 ⁰ С)	Плотность, d, г/см ³ (150 ⁰ С)	Ударная вязкость, а _{уд} , кДж/м ²	Твердость, В, Н·м
–	0	1,188	1,187	1,188	12	18
ЭХГ	5	1,117	1,122	1,137	60	22
	10	1,189	1,201	1,240	54	40
	15	1,196	1,240	1,245	50	60
	20	1,197	1,232	1,220	46	75
	25	1,210	1,215	1,220	42	85
	30	1,230	1,240	1,280	40	122
	35	1,230	1,240	1,260	38	110
	40	1,227	1,263	1,189	32	90
	(II)	10	1,175	1,189	1,200	12
20		1,156	1,160	1,164	14	25
30		1,190	1,180	1,220	12	12
40		1,160	1,190	1,190	10	10
(V)	10	1,144	1,170	1,164	12	34
	20	1,139	1,156	1,161	10	12
	30	1,104	1,118	1,121	8	6
	40	1,066	1,110	1,134	6	2
	50	1,050	1,088	1,079	2	0,5

Примечание: плотность определяли при 35⁰С. В скобках, указана температура прогрева образца при доотверждении.

исследований, для получения эпоксидных композиций с низкой начальной вязкостью, можно рекомендовать систему:

46% ЭД-20+30% (II)+24% ПЭПА;

для снижения скорости отверждения:

62% ЭД-20+20% (V)+18% ПЭПА;

для достижения максимальной прочности:

55% ЭД-20+23,5% ЭХГ+21,5% ПЭПА.

Выводы

1. Использование алкилоксиранов в качестве активных разбавителей для эпоксидных смол позволяет снизить вязкость композиции на 1–2 порядка и улучшить прочностные характеристики отверждённых полимеров, при условии ограничения объёма конечного изделия.

2. При определённом соотношении изученных активных разбавителей и эпоксидных систем, наблюдается экстремальное увеличение прочности эпоксидного полимера.

3. Использование изученных активных разбавителей снижает скорость и глубину отверждения на начальных стадиях низкотемпературного формирования эпоксидного полимера, что позволяет увеличить объём конечного изделия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каргин В.А., Кабанов В.А. Энциклопедия полимеров // Сов. Энци. – М.: 1972. – Т.1. – С.638.
2. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю.С. Зайцев, Ю.С. Кочергин, М.К. Пактер, Р.В. Кучер. – К.: Наук. думка, 1990. – 200 с.
3. Электропроводность композита с анизотропной структурой / Б.А. Алтоиз, С.Н. Савин, Н.А. Поляковская, А.В. Скоржевский // Физика аэродисперсных систем. – 2012. – № 49. – С.141-145.
4. Синтез и свойства 2-(трет-бутоксиметил)оксирана и 2-((2,6-ди-трет-бутил-4-метилфеноксид)метил)оксирана / Савин С.Н., Пушкарёв Ю.Н., Кривоченко А.С. и др. // Вісник ОНУ. – 2008. – Т.13. – № 11. – С.58-63.
5. Савин С.Н. Кинетика полимеризации олигомерных систем с повышенной вязкостью // Вісник ОНУ. – 2013. – Т.18. – № 1. – С.71-81.
6. Морьян Н.М., Мурзаева А.Г., Киракосян Д.Е. Бутилглицидиловый эфир. Методы получения химических реактивов и препаратов. – М.: ИРЕА. – 1971. – Вып.23. – С.34-36.
7. Браун Д., Флойд А., Сейнзберн М. Спектроскопия органических веществ. – М.: Мир, 1992. – 302 с.
8. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. – М.: Химия, 1986. – 312 с.

Поступила в редакцию 23.12.2013

APPLICATION OF ALKILOXYRANES AS ACTIVE DILUENTS FOR EPOXY RESINS

S.N. Savin ^a, T.V. Lozhychevska ^b, I.M. Rakipov ^c

^a Odessa I.I. Mechnikov national university, Odessa, Ukraine

^b Odessa National Medical University, Odessa, Ukraine

^c A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Odessa, Ukraine

The use of row of normal alkiloxiranes as diluents epoxy resins is studied. All the reactive diluents have a low viscosity and mixed with both the epoxy resin EDR-20 and hardened-polyethylenepolyamine in any proportions. The effect of the length of the hydrocarbon chain on the reaction with epoxy resin and polyethylene polyamine was estimate, kinetic characteristics of ternary systems: epoxy resin-polyethylenepolyamine-alkiloxiran at 35°C was certain. Application of active diluents can solve a number of technological problems: an opportunity to increase the volume of the final product and increase the initial temperature without risk of overheating and boiling system, and to increase the filler content in the composite, which in turn can increase the electrical conductivity. Viscosity reduction due to the use of active diluents allows more fully remove from the system any air bubbles trapped during mixing, respectively; it gives the possibility of obtaining polymers with better optical characteristics. Also, the application alkiloxiranes improves the strength characteristics of the final product.

Keywords: epoxy; active diluent; oxyrans compound.

References

1. Kargin V.A., Kabanov V.A., *Encyclopedia polymerov* [Encyclopedia of polymers]. USSR Enc., Moscow, 1972, vol. 1, p. 638. (in Russian).
2. Zaycev Y.S., Kochergin Y.S., Pakter M.K., Kycher R.V., *Epoksidnye smoly i kleevye kompozicii* [Epoxy and glue compositions]. Naykova Dumka, Kiev, 1990. 200 p. (in Russian).
3. Altoiz B.A., Savin S.N., Polyakovskaya Y.A., Skorgevsky A.V. Electroprovodnost kompozita s anizotropnoy strukturoi [Conductivity of composite with an anisotropic structure]. *Fizika aerodispersnyh system*, 2012, no. 49, pp. 141-145. (in Russian).
4. Savin S.N., Pyshkaryv Y.N., Krivochenko A.S. Sintez i svoystva 2-(tret-butylmetil)oksirana i 2-((2,6-di-tret-bytil-4-metilpfenoksi)metil)oksirana [Synthesis and properties of 2-(tret-butylmetil)oksiran and 2-((2,6-di-tret-bytil-4-metilpfenoksi)metil)oksiran]. *Vistnik ONU*, 2008, vol. 13, no 11. pp. 58-63. (in Russian).
5. Savin S.N. Kinetika polimerizacii oligomernykh system s povyshennoy vyazkostyu [Kinetics of polymerization of oligomeric systems with enhanced viscosity]. *Vistnik ONU*, 2013, vol. 18, no 1, pp.71-81. (in Russian).
6. Morlyan N.M., Myrzaeva A.G., Kirakosyan D.E., *Bytilglycerilovyi efir. Metody polycheniya khimicheskikh reaktivov i preparatov* [Butylglycerol ether. The methods of reagents obtaining]. IPEA, Moscow, 1971, pp. 34-36. (in Russian).
7. Braun D., Floyd A., Seynzbey M., *Spektroskopiya organicheskikh veshstv* [Spectroscopy of organic substances]. Mir, Moscow, 1992. 302 pp. (in Russian).
8. Vylfson N.S., Zaikin V.G., Mikaya A.I., *Mass-spektroskopiya organicheskikh soedineniy* [Mass-spectroscopy of organic substances]. Khimiya, Moscow, 1986. 312 pp. (in Russian).