

УДК 541.64

ТЕРМОСТОЙКАЯ ЭПОКСИДНАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКОЙ ДИАМИДОДИСУЛЬФОИМИДНОЙ СМОЛЫ

Т.А.Асланов, Ф.М.Мамедалиева, Н.Я.Ищенко, Э.Т.Асланова, Б.А.Мамедов

Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана, г.Сумгайыт
e-mail: ipoma@science.az

Путем взаимодействия ароматического диамидодисульфоимида с эпихлоргидрином синтезирована термостойкая эпоксидная смола. Изучены кинетика и режим отверждения смолы на основе ароматического диамидодисульфоимида с олиго-1,3-дигидроксифениленом. Методами ДТА и ТГА исследованы термические свойства полученных полимерных композиций

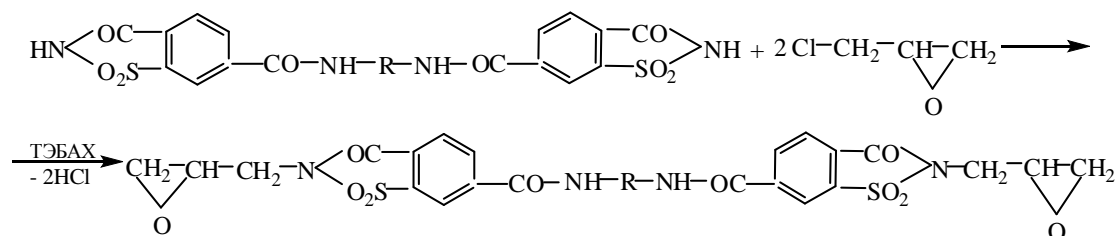
Ключевые слова: эпоксидная смола, диамидодисульфоимид, эпихлоргидрин,


Широкое внедрение эпоксидных композиционных материалов в различные области современной техники выдвигают, прежде всего, задачу улучшения их эксплуатационных характеристик. К эпоксидным связующим предъявляется сложный комплекс требований, в том числе связующее должно быть технологично и устойчиво к различным эксплуатационным факторам.

Для синтеза термостойких эпоксид-

ных смол в качестве мономера используют также азот- и серосодержащие гетероциклические соединения [1].

С целью придания эпоксидной смоле необходимых свойств, в данном случае тепло- и термостойкости, нами синтезирована эпоксидная смола взаимодействием п-фенилендиамин диамидодисульфоимида с большим избытком эпихлоргидрина в присутствии триэтилбензиламмоний хлорида (ТЭБАХ) по следующей схеме:



где, R = -NH--NH- ; ТЭБАХ = [(C₂H₅)₃ (C₆H₅CH₂) N⁺] Cl (триэтилбензиламмоний хлорид)

Синтезированный эпоксидный олигомер представляет собой вязкий продукт темно-коричневого цвета с э.ч._{теор.} — 18.5%, хорошо растворимый в апротонных растворителях (ДМФА, ДМСО), а также в ацетоне и диоксане. Он имеет в своем составе амидные и имидные группы, что позволяет получать на его основе композиционные материалы с улучшенной термостойкостью.

В качестве отвердителя синтезированной амидоимидной смолы был использован олиго-1,3-дигидроксифенилен

[2]. Олиго-1,3-дигидроксифенилен был получен окислительной поликонденсацией 1,3-бензолдиола в присутствии различных окислителей (H₂O₂, NaOCl и O₂ + NaOH) в водной среде. Молекулярная масса олигомера составляет M_w = 890÷1190, M_n = 560÷690. Полученный олигомер представляет собой черное или темно-коричневое вещество, хорошо растворимое в ацетоне, диоксане и диметилформамиде (ДМФА).

Состав и структура синтезированной эпоксидной смолы, а также олигодигидрок-

сифенилена были подтверждены методами элементного анализа, ИК- и УФ-спектроскопии, а также гелепроникающей хроматографии.

Отверждение синтезированной эпоксидной смолы олиго-1,3-дигидроксифениленом изучено методом дифференциально-термического анализа на дериватографе системы "Паулик-Паулик-Эрдеи"; при навеске используемого образца 200 мг, чувствительности каналов ДТG-1mv, ДТА-250μv, TG-200, в токе воздуха.

Оптимальное количество отвердителя олиго-1,3-дигидроксифенилена определялось по кривой TG и контролировалось потерей массы. Так как недостаток отвердителя при отверждении приводит к тому, что непрореагировавшие эпоксидные группы смолы остаются свободными, а при избытке отвердителя остаются свободными непрореагированные реакционноспособные группы отвердителя, все это отражается на потере массы при отверждении композиции на дериватографе.

Количество отвердителя варьировалось от 10 до 30 масс.ч. на 100 масс.ч. смолы. Отверждение протекает при достаточно низких температурах – начальная температура соответствует 75°C, пик отверждения проходит при температуре максимум 105°C, а процесс отверждения завершается при 125°C.

Как показали наши исследования, температурный режим отверждения не зависит от количества отвердителя и во всех случаях идентичен. Однако, при сравнении кривых TG становится ясно, что наименьшая потеря массы наблюдается при отверждении эпоксидной смолы 20 масс.ч. олиго-1,3-дигидроксифенилена.

Термические характеристики отвержденного эпоксидного компаунда также высоки при использовании 20 масс.ч. отвердителя, что хорошо просматривается в таблице.

Энергия активации распада вычислена методом двойного логарифмирования по методике [3].

Термические характеристики эпоксидных композиций

Состав композиции, масс.ч.	T ₁₀	T ₂₀	T ₅₀	E _{акт.распада} , кДж/моль	ТГИ, °C	Степень отверждения
Смола 100 отв. 10	95	250	300	145.6	110	82
Смола 100 отв. 20	140	295	355	195.9	135	93
Смола 100 отв. 30	100	230	290	143.8	96	78

T_{10,20,50}. —температура, соответствующая 10, 20 и 50%-ной потере веса.

Поскольку все эпоксидные композиции эксплуатируются при температурах выше комнатной, то для их эксплуатации необходимо располагать данными по нагревостойкости, т.е. эта та температура, при которой эпоксидной материал может работать 20 000 часов. Процесс изучения нагревостойкости длителен, поэтому для приближенной оценки нагревостойкости было предложено определить по термограммам термогравиметрические индексы ТГИ [4].

$$ТГИ = A + B/2k$$

где А – температура, при которой прямая проходит через точки 20 и 50% потери массы и пересекает линию нулевых температур;

В – температура точки 50%-ной потери массы;

k – коэффициент установки.

В основном такой метод применяется для экспресс-испытания новых соединений.

Как видно из табл.1, наиболее высокий ТГИ соответствует 20%-ному содержанию олигодигидроксифенилена.

Степень отверждения также была вычислена из дериватограммы по методике [5] по формуле:

$$\alpha, \% = \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} \cdot 100$$

Q_0 — количество тепла, выделенное в процессе полного отверждения композиции;

Q_1 — количество тепла частично отвержденной композиции за время, τ_1 .

Полученные результаты также отражены в таблице.

Резюмируя полученные данные, можно сделать следующие выводы:

– Реакцией ароматического диамидодисульфоимида с эпихлоргидрином синтезирован новый растворимый эпоксидный олигомер, который хорошо совмещается с отвердителем фенольного типа – олиго-1,3-дигидроксифениленом;

– Композиции синтезированного олигомера с олиго-1,3-дигидроксифениленом после отверждения при 100÷125°C характеризуются высокой тепло- и термостойкостью и могут быть использованы в качестве заливочных и пропиточных композиций, эксплуатируемых при высоких температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Асланов Т.А., Ищенко Н.Я. // Пласт.массы. 2002. №1. С. 46-48.
2. Mamedov B.A., Aslanova E.T., Alekperov N.A. // Iranian Polymer Journal. 2005. V.14. № 5. P. 401-410.
3. Практикум по физико-химии полимеров. // Под ред. Куренкова В.Ф. М.: Химия. 1990. С. 299.
4. Di Gerbo P.M. // Circ., 1975. 21. 2. P.21-23.
5. Nachrab G. Untersuchung aus Aushärtungs grades von Duromeren mit teille der Differential Thermoanalyse. Kunststoffe. 1970. № 4. Go-c.261.

AROMATİK DIAMİDODİSULFOİMİD ƏSASINDA TERMİKİ DAVAMLİ EPOKSİD KOMPOZİSİYASI

T.A.Aslanov, F.M.Məmmədaliyeva, N.Y.İşenko, E.T.Aslanova, B.Ə.Məmmədov

Aromatik diamidodisulfoimidin epixlorhidrinlə qarşılıqlı reaksiyasından termiki davamlı epoksid qətranı sintez edilmişdir. Aromatik diamidodisulfoimid əsasında alınmış qətranın oligo-1,3-dihidroksifenilenlə bərkiməsinin şəraiti və kinetikasi öyrənilmişdir. DTA və TQA üsulları ilə alınmış polimer kompozisiyanın termiki xassələri tədqiq edilmişdir.

THERMOSTABLE EPOXIDE COMPOSITIONS ON THE BASIS OF AROMATIC DIAMIDODISULFOIMIDE RESINS

T.A.Aslanov, F.M.Mamedaliyeva, N.Ya.Ishenko, E.T.Aslanova, B.A.Mamedov

By means of interaction of aromatic diamidodisulfoimides with epichlorohydrin the thermostable epoxide resin has been synthesized. The kinetics and mode of curing of resin on the basis of aromatic diamidodisulfoimides with oligo-1,3-dihydroxyphenylene have been studied. Using methods of DTA and TGA the thermal properties of the prepared polymer compositions have been investigated..