

СВЯЗУЮЩИЕ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ЭД-20 И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРОСТЫХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИЭФИРОВ**Я.М.Билалов, Д.Н.Вольных, С.Ф.Алиева***Азербайджанская государственная нефтяная академия*

Проведены реакции карбоксилирования и эпоксидирования промышленных линейных простых полиэфиров – Лапролов -2502, 3003, 5003. На основе смесей эпоксидной смолы ЭД-20 и модифицированных полиэфиров получены связующие для производства изделий, получаемых методом заливки, и изучены их свойства.

Для повышения стойкости отвержденных эпоксидных связующих к растрескиванию в эксплуатационных условиях в их состав вводят эластификаторы – каучуки, гибкоцепные олигомеры и т.д [1-4].

Эластифицированные каучуками эпоксидные связующие в отвержденном состоянии представляют собой гетерогенные композиции матричной структуры с эластичными или пластичными полимерными включениями коллоидных размеров, диспергированными в густосетчатой стеклообразной матрице, а эластифицированные гибкоцепными олигомерами - структуры с включенными в трехмерную сетку матрицы олигомерных молекул в виде межмолекулярных узловых цепочек [5,6].

В таких композициях стеклообразная матрица отвержденного эпоксидного олигомера обеспечивает жесткость и теплоустойчивость, а эластичная или пластичная фаза изменяют характер разрушения матрицы, повышают показатели трещиностойкости.

Межузловая цепочечная структура, образованная в результате взаимодействия гибкоцепных олигомеров с эпоксидной смолой и отвердителями, придает композициям на основе смеси олигомеров повышенную эластичность и ударную вязкость.

В настоящее время на практике широкое распространение получили связующие смеси на основе эпоксидных олигомеров и гибкоцепных простых и сложных полиэфиров [3,6-8].

Промышленные простые линейные полиэферы – продукты алкоголятной полимеризации оксидов этилена, пропилена или их смеси с этиленгликолем и глицерином - содержат концевые реакционноспособные гидроксильные группы. При сме-

шении с эпоксидными олигомерами в результате химического взаимодействия эпоксидных групп с гидроксильными группами полиэфера и полиэфера с отвердителями смолы полиэфирная цепь становится элементом трехмерной структуры отвержденной эпоксидной смолы.

В результате уменьшается частота узлов полимерной сетки, увеличивается длина и гибкость цепей между узлами, уменьшается жесткость отвержденного олигомера, являющегося матрицей композиционного материала. Такой композиционный материал обладает повышенной устойчивостью к растрескиванию под действием ударных и циклических нагрузок, усадочных химических и термических напряжений и т.п. Снижение плотности сшивки за счет применения смешанного отвердителя позволяет вводить в композицию значительное количество наполнителя, сохраняя при этом достаточную эластичность композиции.

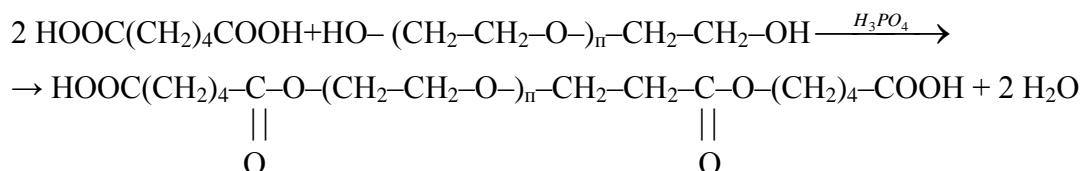
Немодифицированные простые линейные полиэферы, хотя и придают эпоксидным композициям требуемую эластичность, однако значительно снижают их прочностные характеристики.

В связи с этим разработан способ карбоксилирования и эпоксидирования промышленных полиэфиров – Лапрола-2502, Лапрола-3003 и Лапрола-5003, с целью получения более доступных эластификаторов для полимерных композиций на основе эпоксидных смол. Доступность и низкая стоимость разрабатываемых эластификаторов достигается за счет того, что здесь исключается использование дорогостоящих и дефицитных компонентов.

Карбоксилирование и эпоксидирование промышленного полиэфира – Лапрола-2502 проводили в две стадии:

В первой стадии полиэфир марки Лапрол-2502 (К.ч. мг КОН/г-0.1; й.ч., кДж/100 г – 1.5; динам.вязкость, МПа – 520; рН – 6.9-7.5; сод.воды, % - 0.08) с молекулярной массой $2.5 \cdot 10^3$ подвергали карбоксилирова-

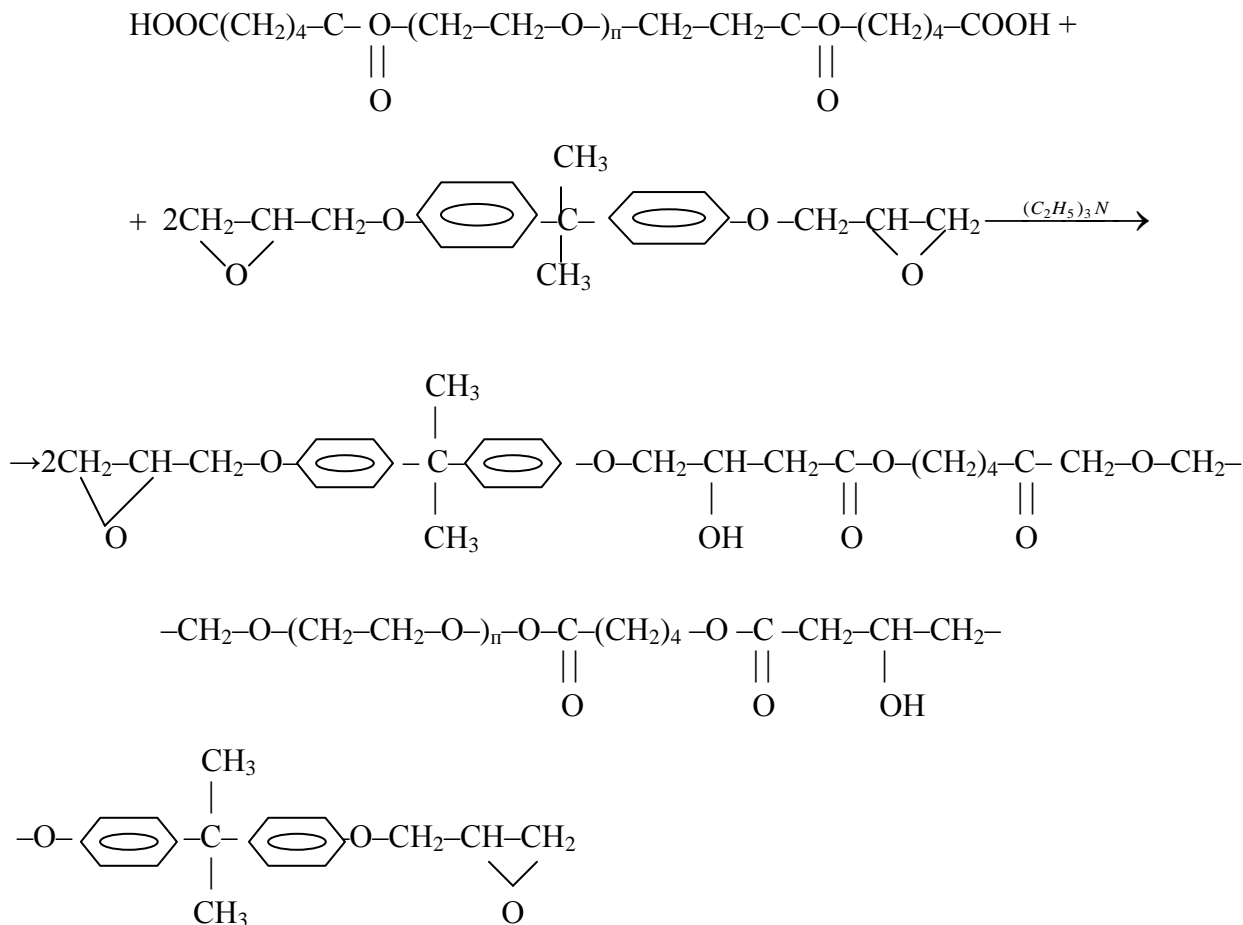
нию адипиновой кислотой в присутствии фосфорной кислоты. Соотношение олигоэфира, адипиновой и фосфорной кислот составляло соответственно 88.9:10.38:0.72 (масс.%). Реакцию карбоксилирования проводили в расплаве при 190°C в атмосфере азота в течение 3 ч с начала выделения первых капель воды:



Количество COOH-групп в реакционной смеси к концу реакции уменьшается почти в 2 раза: через 60 мин – до $5.460 \cdot 10^{-1}\%$, через 180 мин – до $2.731 \cdot 10^{-1}\%$.

Во второй стадии реакции карбоксилированный полиэфир с молекулярной массой $2.8 \cdot 10^3$ подвергали сополиконденсации с эпоксидной смолой ЭД-16 молекулярной массы 510 или эпихлоргидрином. В качестве катализатора использовали триэтанол-

амин. Соотношение карбоксилированного полиэфира, эпоксидного олигомера и триэтанолamina составляло соответственно 92.78:5.62:1.6 (масс. %) Реакцию проводили при 140°C в течение 4 ч. Триэтанолamin нейтрализует остатки фосфорной кислоты из первой стадии, а также играет роль катализатора для раскрытия эпоксидного кольца. Установлена схема протекания реакции эпоксидирования [9]:



Для определения степени сополиконденсации – уменьшения эпоксидного числа за промежутки времени – из реакционной смеси отбирали образцы каждые 30 мин. Образцы растворяли в смеси толуол: этиловый спирт (40:60). Значение эпоксидного числа в реакционной смеси за промежутки времени 60-260 мин уменьшалось от 9.89 до 5.20. Эпоксидирование лапрола осуществляли также эпихлоргидрином в присутствии BF_3 с последующей обработкой смеси гидроксидом натрия.

Модифицированные полиэфирные с концевыми карбоксильными и эпоксидными группами, в отличие от немодифицированных, вступают в химическое взаимодействие с аминными отвердителями, вводимыми для отверждения эпоксидной смолы, что дает возможность получать материалы с заранее заданными характеристиками путем изменения соотношения эпоксидной смолы и модифицированного полиэфира.

Исследована кинетика отверждения смесей олигомеров, взятых при различном соотношении, а также смесей, содержащих наполнители различной природы (минеральный тонкоизмельченный шлам, графит, технический углерод, стекловолокно).

Изучение влияния наполнителей на кинетику отверждения композиций, составленных из смесей эпоксидных олигомеров и модифицированных полиэфиров, показало, что природа наполнителя оказывает значительное влияние на процесс отверждения.

О кинетике отверждения судили по изменению эффективной вязкости жидких систем во времени при различных температурах. Измерение вязкости производили на ротационном вискозиметре «Реотест-2».

Проведенные исследования показали, что наибольшее влияние на скорость процесса отверждения оказывает технический углерод и шлам. Влияние шлама и технического углерода проявляется в ускоряющем действии этих наполнителей на процесс отверждения и увеличении эффективной вязкости смесей. Резкое увеличение вязкости наблюдается при введении технического углерода в пределах 1÷5 масс.ч. на 100 масс.ч. смеси олигомеров и полиэфиров,

что указывает на образование структур, вследствие возникновения адсорбционных и химических связей между композициями молекул олигомеров и частицами технического углерода.

При выборе наполнителя для композиции на основе смеси эпоксидного олигомера и полиэфиров, предназначенных для изготовления заливочных плиточных изделий, предпочтение было отдано шламу, т.к. этот наполнитель, обладая умеренным ускоряющим воздействием на процесс отверждения, может быть введен в полимерную композицию в больших количествах, вплоть до 100 масс.ч на 100 масс.ч. смеси олигомеров, что при незначительном падении прочностных показателей значительно снижает себестоимость композиционного материала.

При составлении рецептуры в полимерную композицию, помимо шлама (уд.сорб.поверх., $\text{м}^2/\text{г}$ -0,32; плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$ -3960; состав,% (масс.): SiO_2 -84; Al_2O_3 -10.0; Fe_2O_3 -5.4; K_2O -0.3; Na_2O -0.3), было введено от 20 до 30 масс.ч. стекловолокна. Введение стекловолокна позволило повысить механическую прочность композиционного материала и дополнительно снизить его стоимость. Стекловолокно было введено в состав полимерной композиции на последней стадии смешения (композиция I).

Отвердители вводятся в смесь непосредственно перед заливкой жидкой композиции в форму.

Перед заливкой композиции внутренняя поверхность формы покрывается бутадиен-стирольным латексом, который при высыхании образует гладкую твердую поверхность. Назначение этой пленки – предотвратить прилипание отверждающейся жидкой композиции к поверхности формы.

Композиция для получения эластичного формовочного листа была приготовлена в смесителе для смешения высоковязких жидкостей. Загрузка компонентов производилась в следующем порядке: сначала в смеситель загружали эпоксидную смолу, затем полиэфир и после тщательного перемешивания жидких смол в их смесь порци-

ями добавляли шлам, пластизол поливинилхлорида и стекловолокно.

После заливки приготовленной описанным выше путем композиции в подготовленную форму производилось отверждение. Отверждение жидкой композиции проходило при комнатной температуре в течение 24 часов, на вторые сутки отливку извлекали из формы. После извлечения из формы полученный образец помещали в термошкаф для продолжения процесса отверждения при повышенной температуре: 1 час при 80⁰С и 1 час при 120⁰С.

Были проведены исследования свойств композиционных материалов, предназначенных для получения изделий сложной конфигурации. Ввиду того, что ранее применяемый нами в эпоксидных композициях эластификатор - олигооксипропиленгликоль-триуретанэпоксид - является дефицитным материалом, была сделана попытка эластифицировать композиционные материалы путем введения пластизола суспензионного поливинилхлорида.

Образование трехмерной структуры осуществлено смесью метафенилендиамина и анилина, взятых в соотношении 1:1. Это соотношение является оптимальным при отверждении смесей олигомеров.

Учитывая то, что рекомендуемые изделия должны эксплуатироваться при повышенных температурах от 60⁰С до 100⁰С и сохранять при этом необходимую твердость композиционного материала, зависящей от густоты пространственной сетки, образуемой при отверждении эпоксидной смолы, нами был использован аминный отвердитель полиэтиленполиамин. Основной целью при подборе отверждающего компонента является создание наиболее благоприятных условий для протекания процесса образования химических связей в полимерном материале. При отверждении массивных изделий необходимо создание таких условий, при которых тепло, образующееся вследствие протекания экзотермических реакций между аминами и эпоксидсодержащими олигомерами, успевало бы рассеиваться, не приводя к местным перегревам, обуславливающим неравномерную скорость отверждения и, как следствие, возникновение внутренних напряжений.

При отверждении смеси эпоксидного олигомера и полиэфира полиэтиленполиамином для массивных деталей, для замедления реакции, протекающей при отверждении и пластификации композиции, в их состав дополнительно введен олигоэфиракрилат МГФ-9 (композиции II, III).

Стекловолокно добавлено в композицию для армирования.

Формирование матрицы производилось в деревянной форме (модели). После двухсуточного отверждения при комнатной температуре затвердевшая матрица была помещена на 2 часа в термошкаф при температуре 80⁰С. После этого плита была выдержана при температуре 120⁰С в течение 3 часов. Перед отливкой матрицы деревянная форма также была покрыта тонкой пленкой латекса бутадиен-стирольного каучука.

При отливе и формировании матрицы вследствие высокой начальной вязкости и высокой скорости отверждения на рабочей поверхности изделия образовались дефекты, раковины и микрополосы.

После проведенных лабораторных испытаний образцов композиционного материала был выбран оптимальный вариант, обладающий максимальной твердостью, для изготовления, например матрицы вакуумформы.

Была исследована теплостойкость композиционного материала. Все компоненты оказывают сильное влияние на теплостойкость. Наибольшее влияние оказывает отверждающий компонент - полиэтиленполиамин. При оптимальном количестве этого отвердителя, равного 12-14 масс.ч. на 100 масс. ч. смолы ЭД-20, теплостойкость достигает максимального значения. При недостатке или избытке полиэтиленполиамина теплостойкость снижается.

Для приготовления поливинилхлоридных пластизолов применяли эмульсионный поливинилхлорид марки ПВХ-ЭП-6602-С. В качестве пластификатора использовали дибутилфталат. Для стабилизации композиции, основного ее компонента поливинилхлорида, применяли стеарат кальция.

Исследовали реологические и некоторые эксплуатационные свойства пластизолов. Были определены свойства пласти-

золей при различном соотношении ПВХ и ДБФ. Установлено, что оптимальным соотношением указанных компонентов является 1:3 (ПВХ: ДБФ).

При отливке разогретой до 130-140°C пластизоли в форму или на горизонтальную стеклянную поверхность, происходит ее резкое охлаждение, приводящее к потере текучести нижних слоев, соприкасающихся с поверхностью формы. В результате этого наблюдается появление небольших углублений (раковин) на поверхности получаемой эластичной матрицы.

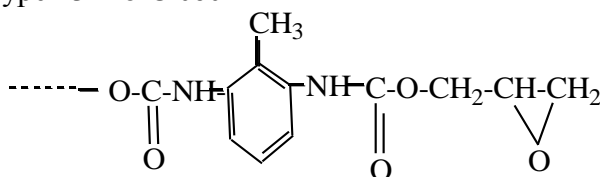
Для устранения этого нежелательного явления отливку матрицы стали производить в горячей форме. Форма перед отливкой в нее композиции прогревалась в термошкафу до температуры 100-130°C. В таком случае расплав пластизоли сохраняет свою текучесть достаточное время. Для увеличения прочности получаемых матриц в пластизол вводили пероксид дикумила, гидропероксид изопропилбензола (гипериз) или пероксид бензоила в количестве до 1% (масс).

Олигоэфиракрилат МГФ-9, применяемый нами в данной работе в качестве флексибилизатора разрабатываемых композиций, вводился в смесь в количестве до 25-30 масс.ч. на 100 масс.ч. эпоксидных смол ЭД-20. Время отверждения смесей при окружающей температуре 23÷26°C сос-

тавляет примерно 15÷25 часов. Материал за это время приобретает достаточную прочность и может быть вынут из формы. При хранении при комнатной температуре продолжается процесс отверждения. За это время происходит увеличение прочности, растет твердость материала.

Проведение испытаний опытной подкладочной плиты, изготовленной на основе композиционного полимерного материала, в составе которого имелся олигоэфиракрилат МГФ-9, и отвержденного полиэтиленполиамином, показало, что предложенный материал по своим физико-механическим свойствам не удовлетворяет эксплуатационным требованиям, предъявляемым к подкладочным плитам. При испытаниях опытная плита толщиной 20 мм раскалывалась под погружением вырубного ножа в тело плиты на глубину 6÷7 мм.

Изготовлены два опытных образца плиточного материала. Материалы плит различались по составу полимерного связующего. Первый образец был изготовлен на основе смеси эпоксидной смолы ЭД-20 и глицидилуретанового олигомера, полученного на основе простого полиэфира марки «Лапрол-2502» (композиция IV). Макромолекулы олигомерного полиэфира состоят из фрагментов, полученных при полимеризации этиленоксида и пропиленоксида.



Второй образец подкладочной плиты приготовлен на основе смеси смолы ЭД-20 карбоксилированных и эпоксицированных простых полиэфирах Лапрол-2502 и Лапрол-5003.

Эпоксидное число глицидилуретанового олигомера (ГУО) и карбоксилированного и эпоксицированного Лапрола-2502, соответственно 2.6 и 5.2.

Карбоксилированный и эпоксицированный Лапрол-2502 отличается от ГУО тем, что он не содержит в своем составе уретановых групп и вязкость его значительно ниже вязкости ГУО.

Композиции на основе смеси ЭД-20, модифицированных полиэфирах и ГУО, изготовлены в лабораторном двухлопастном смесителе для высоковязких жидкостей. Полученные жидкие композиции отверждались в специально приготовленной кювете, изготовленной по форме плиты. Отверждение композиции проводилось в естественных условиях, при комнатной температуре.

Составы и свойства вышеуказанных композиций на основе смеси олигомеров, разработанных для получения изделий специального назначения, приведены в таблицах 1 и 2.

Композиции на основе смеси ЭД-20, олигооксипропиленгликольтриуретано-эпоксида и карбоксилированных и эпоксицированных полиэфиров, содержащие 75 масс.ч. наполнителя – шлама, по сравнению с композициями на основе только ЭД-20, имеют в 2 раза больше относительное удлинение при достаточно высокой прочности при разрыве.

Для композиций, рекомендованных для получения плиточных изделий, прочность при разрыве составляет в среднем до 30 МПа и относительное удлинение – 138-

141%. Ударная прочность указанных композиций 45-46 кДж/см, что указывает на достаточную высокую эластичность композиций. Теплостойкость рекомендованных композиций высокая – 185⁰С. Эти композиции достаточно стойкие в агрессивных средах, имеют высокие показатели по прочности связи со сталью – 8.4-9.1 МПа и гибкости – 1 мм. Указанные композиции могут быть использованы в качестве покрытий и для производства заливочных плиточных материалов.

Таблица 1. Составы композиций на основе смеси олигомеров

№	Компоненты	Составы композиций, масс.ч.				
		I	II	III	IV	V
1.	Эпоксидная смола ЭД-20	50	100	100	45	50
2.	Глицидилуретановый олигомер	60	-	-	55	-
3.	Олигоэфиракрилат, МГФ-9	-	25	30	-	-
4.	Поливинилхлорид, пластизол	-	30	36	-	-
5.	Карбоксилированный и эпоксицированный Лапрол-2502 или Лапрол -5003	-	-	-	-	50
6.	Наполнитель-шлам (смесь оксидов металлов)	75	40	-	75	75
7.	Стекловата	20	10	15	20	-
8.	Отвердители: смесь МФДА:анилин (1:1)	19	-	-	8,7	10
	Полиэтиленполиамин	-	14	14	-	-

Таблица 2. Составы и свойства заливочных композиций на основе смеси ЭД-20 с модифицированными полиэфирами

№	Наименование показателей	Составы и свойства композиций				
		I	II	III	IV	V
1.	Предел прочности при разрыве, МПа	28.1	32.9	36.0	29.6	29.8
2.	Относительное удлинение при разрыве, %	140	78	70	138	141
3.	Прочность связи со сталью при 22 ⁰ С, МПа	6.1	5.6	4.8	8.4	9.1
4.	Гибкость по шкале ШГ-1, мм	1	1	1	1	1
5.	Ударная прочность по У-1А, кг/см	45	42	41	45	46
6.	Водопоглощение за 24 ч. при 24 ⁰ С, % масс.	0.21	0.18	0.18	0.2	0.2
7.	Набухание в агрессивных средах за 24 ч., %, масс: Щелочь (NaOH), 30%-ная	0.38	0.12	0.18	0.29	0.24
	Соляная кислота, 3%-ная	0.24	0.22	0.22	0.19	0,18
	Бензин	0	0	0	0	0
8.	Теплостойкость по Мартенсу, ⁰ С	172	181	181	185	185
9.	Жизнеспособность, при 20 ⁰ С, час.	48	42	42	46	46

Таким образом, разработаны новые полимерные композиции на основе смесей ЭД-20 с эластификаторами – глицидилуретановым олигомером, карбоксилированными и эпоксицированными полиэфирами,

олигоэфиракрилатом МГФ-9, подобран наполнитель и изучены физико-механические характеристики.

Показано, что карбоксилированные и эпоксицированные промышленные поли-

эффиры типа лапрол могут быть использованы в качестве более доступных и дешевых эластификаторов эпоксидных смол. Различающиеся по составу полимерного связующего композиции были использованы для изготовления подкладочных плит для вырубных прессов. Наилучшими показателями физико-механических характеристик имел композиционный материал для изготовления подкладочных плит к вырубному прессу на основе смеси ЭД-20 и глицидилуретанового олигомера в соотношении

(45:55 масс. ч.), содержащий наполнитель - шлам (75 масс.ч.), стекловолокно (20 масс.ч.) и смесь отвердителей МФДА с анилином – 1:1, 8,7 масс.ч., а также смесь ЭД-20 с карбоксилированными и эпоксидированными полиэфирами, содержащие шлам (75 мас.ч.) и смесь отвердителей (10 мас.ч.). Испытание плит в производственных условиях показало, что они удовлетворяют требованиям, предъявляемым к подкладочным материалам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия. 1982. 232 с.
2. Шахмалиев А.М., Ин Шен Кан, Билалов Я.М. и др. // ЛКМ. №1. 1990. С.7-9.
3. Суменкова О.Д., Осипчик В.С., Лебедева Е.Д., Иванова Е.Н. // Пласт. массы. № 1. 2002. С.13-15.
4. Тростянская Е.Б. и др. Связующие на основе эпоксидных смол. Учеб.пособие МАИ.М.: 2000. С.48.
5. Усенко В.В. Автореф.канд.дисс. Ленинград. 1991 г.
6. Жаворонок Е.С. Автореф. канд. дис., Москва. 2001. 23 с.
7. Пыриков А.В., Григоренко Т.И., Кулик Т.А., Кочергин Ю.С. // Пласт.массы. № 8. 2004. С.10-11.
8. Гарипов Р.М., Дебердеев Т.Р., Загидуллин А.И. и др. //Пласт. массы. № 7. 2003. С.21-24.
9. Билалов Я.М., Мусаева Э.Э., Вольных Д.Н. и др. // Аз.хим. журнал. №3. 2008. С.43-49.

ЕРОКСИД QƏTRANI ED-20 VƏ MODİFİKASIYA EDİLMİŞ XƏTTİ QURULUŞLU SADƏ POLİEFİRLƏRİN QARIŞIQLARI ƏSASINDA ƏLAQƏLƏNDİRİCİLƏR

Y.M.Bilalov, D.N.Volnix, S.F.Əliyeva

Sənayedə istehsal olunan xətti quruluşlu sadə poliefirlərin – Laprol-2502, 3003, 5003 karboksilləşdirilməsi və epoksidləşdirilməsi reaksiyaları aparılmış, ED-20 epoksid oliqomerinin modifikasiya edilmiş poliefirlərlə qarışıqları əsasında tökmə üsulu ilə istehsal edilən məmulatların hazırlanması üçün əlaqələndiricilər alınmış və xassələri tədqiq edilmişdir.

BINDERS ON THE BASIS OF EPOXIDE RESIN ED-20 AND MODIFIED SIMPLE LINEAR POLYETHERS

Y.M.Bilalov, D.N.Volnikh, S.F.Aliyeva

Reactions on carboxyling and epoxidizing of industrial linear simple polyethers-Laprol 2502, 3003, 5003 have been carried out. Binders on the basis of epoxide resin ED-20 and modified polyethers mixture for production of items obtained using the filling method, their properties studied.