

М.М. Братичак, О.І. Кутень, М.Б. Гагін

ФОРМУВАННЯ ЗШИТИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ ЕПОКСИПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ

Вивчено структурування композицій на основі промислової епоксидної смоли ЕД-20, нафтополімерної смоли з епоксидними групами та низькомолекулярного каучуку Krasol-LB у присутності гідропероксиду ізопропілбензолу та поліетиленполіаміну. Встановлено вплив співвідношення компонентів суміші, температури та тривалості структурування на вміст гель-фракції і твердості плівок. Визначені фізико-механічні та хімічні характеристики епоксиполімерних композицій.

Вироби на основі епоксидних смол характеризуються високими фізико-механічними, електричними та хімічними властивостями, тому знаходять застосування в електричній, лакофарбовій, гумово-технічній та інших галузях промисловості [1—3]. Модифікація структури епоксидних смол низько- і високомолекулярними сполуками дозволяє не тільки покращувати експлуатаційні характеристики матеріалів на їх основі, але й здешевлювати їх [4]. Для досягнення оптимальних властивостей полімерного виробу необхідно, щоб усі компоненти епоксиполімерної суміші були зв'язані між собою в єдину полімерну сітку [4, 5].

Можливість утворення полімерних сіток на основі епоксидолігоестеракрилатних композицій, до складу яких, крім промислової епоксидної смоли ЕД-20, входить модифікована гідропероксидом трет-бутилу смола ЕД-20 (смола ЕД-20П) і ненасичений олігоестеракрилат ТГМ-3 або МГФ-9, була показана в роботах [6—8]. Структурування таких композицій відбувається ступінчасто: спочатку при кімнатній температурі впродовж 24 год за участю молекул поліетиленполіаміну (ПЕПА), а потім — при нагріванні до 403 К (15—30 хв) [6, 7] або під впливом УФ-променів [8]. При нагріванні у формуванні полімерних сіток приймає участь пероксидний фрагмент смоли ЕД-20П, зв'язаний зі смолою ЕД-20 за допомогою ПЕПА.

У роботі вивчена можливість одночасної модифікації структури промислової епоксидної смоли ЕД-20 ненасиченим низькомолекулярним еластомером та нафтополімерною смолою, що містить епоксидні групи (НПСЕ).

Використана для досліджень епоксидна смола ЕД-20 мала молекулярну масу (M) 350, епоксидне число (е.ч.) 19.8 %. НПСЕ і являла собою олігомер, одержаний радикальною полімеризацією ненасичених сполук, що містяться у фрак-

ції C_9 (побічний продукт піролізу вуглеводнів на етиленових установках) [9, 10]. Для НПСЕ знайдено: M 5050, е.ч. 0.5 %, бромне число 14.0 г $Br_2/100$ г продукту. Низькомолекулярний рідкий ненасичений еластомер Krasol-LB — це продукт полімеризації дивінілу, що містить 1,2-, 1,4-транс і 1,4-цис-бутадієнові ланки в полімерних ланцюгах з M 3000. Krasol-LB — продукт виробництва компанії Kaucuk Group, Inc., Kralupy nad Vltavou (Чехія).

Гідропероксид ізопропілбензолу (ГППБ) синтезовано за методом, описаним у роботі [11]. Для нього знайдено: температура топлення ($T_{\text{топл}}$) — 308 К, (літ. [11] $T_{\text{топл}}$ — 308 К), вміст активного кисню ($[O]_{\text{акт}}$) — 10,4 % (теор. $[O]_{\text{акт}}$ — 10,52 %). Вміст основного продукту становив 98.85 %. Використовували промисловий ПЕПА без додаткової очистки.

Епоксиполімерні композиції, склад яких поданий в табл. 1, готували перемішуванням при кімнатній температурі 25 %-го ацетонового розчину НПСЕ з епоксидною смолою ЕД-20 і рідким каучуком Krasol-LB до одержання однорідної суміші. До утвореної суміші при перемішуванні додавали ГППБ і ПЕПА. Кількість

Т а б л и ц я 1

Склад епоксиполімерних композицій

Компонент	Вміст компоненту у композиції, м.ч.					
	I	II	III	IV	V	VI
ЕД-20	95	90	75	90	90	90
НПСЕ	5	10	25	10	10	10
Krasol-LB	10	10	10	5	15	20
ГППБ	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
ПЕПА	13.1	12.6	1.05	12.6	12.6	12.6

ПЕПА для кожної композиції розраховували, виходячи з вмісту в суміші епоксидних груп (табл. 1). Композиції наносили наливом на попередньо знежирені пластинки і проводили структурування суміші спочатку при кімнатній температурі впродовж 24 год, а потім при нагріванні (363, 383, 403 або 423 К) впродовж 7.5—60.0 хв.

Контроль за структурними змінами проводили визначенням твердості полімерних плівок на маятниковому приладі М-3 при кімнатній температурі, а також визначенням гель-фракції подрібнених зразків в апараті Сокслета при екстракції їх ацетоном впродовж 14 год.

Вивчено вплив температури, співвідношення компонентів суміші і тривалості структурування на формування зшитих структур.

З табл. 2 видно, що збільшення температури та тривалості формування епоксиполімерних плівок приводить як до збільшення вмісту нерозчинних продуктів, так і твердості отриманих покриттів. При структуруванні таких композицій при кімнатній температурі впродовж 24 год утворюються покриття з твердістю, яка

Т а б л и ц я 2

Залежність вмісту гель-фракції та твердості плівок у композиції II від температури і тривалості структурування

Тривалість структурування, хв	Показник	Значення показника при T, К			
		363	383	403	423
Кімнатна температура, 24 год	G	68.2	68.3	68.4	68.3
	T	0.17	0.17	0.17	0.17
7.5	G	76.4	77.9	79.0	80.9
	T	0.42	0.47	0.52	0.52
15	G	77.1	80.7	84.1	86.0
	T	0.58	0.68	0.70	0.73
30	G	78.4	81.8	87.1	89.2
	T	0.64	0.73	0.77	0.79
45	G	81.1	83.7	88.7	90.5
	T	0.68	0.75	0.80	0.82
60	G	83.2	85.2	91.1	92.3
	T	0.73	0.77	0.83	0.85

П р и м і т к а: G — гель-фракція, %; T — твердість плівок, відн. од.

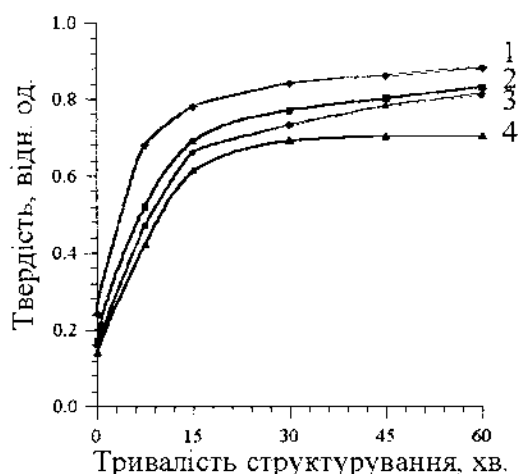


Рис. 1. Залежність твердості покриттів від тривалості структурування при 403 К: 1 — композиція IV; 2 — II; 3 — V; 4 — VI.

не перевищує 0.2 відн. од. Вміст зшитих продуктів при цьому складає 68.2—68.4 %.

Формування зшитих структур при кімнатній температурі відбувається за участю молекул смоли ЕД-20 і НПСЕ, які в присутності ПЕПА, внаслідок його взаємодії з епоксидними групами вищезгаданих смол, утворюють продукти тривимірної будови. Молекули каучуку Krasol-LB не містять епоксидних груп і тому, за поданих вище умов, не здатні хімічно з'єднуватись з молекулами ЕД-20 і НПСЕ. При нагріванні (363 К і вище) як додатковий структуруючий агент таких сумішей слугує ГППБ. Гідропероксид при нагріванні розкладається з утворенням вільних радикалів, здатних вулканізувати (структурувати) еластомери. Утворені радикали не тільки викликають зшивку молекул каучуку Krasol-LB, але і прищеплення його до структурованих молекул ЕД-20 і НПСЕ. Це відбувається внаслідок того, що молекули смоли НПСЕ завдяки епоксидним групам входять у зшиту структуру ЕД-20 і містять вільні ненасичені подвійні зв'язки. Прищеплення молекул каучуку до сформованої при кімнатній температурі структури відбувається за рахунок подвійних зв'язків фрагментів смоли НПСЕ.

Розклад ГППБ залежить як від температури, так і від часу. В процесах вулканізації каучуку — це 403 К впродовж 50—60 хв [11]. Аналогічні результати отримані і при застосуванні ГППБ як структуруючого агенту епоксиполімерної композиції I (табл. 3). Проведення структурування до 423 К не приводить до значного зростання гель-фракції та твердості отриманих

Т а б л и ц я 3

Залежність вмісту гель-фракції і твердості плівок композицій від складу суміші та тривалості структуривання при 403 К

Композиція	Показник	Значення показника за час структуривання, хв					
		Кімнатна температура, 24 год	7.5	15	30	45	60
I	<i>G</i>	51.2	65.3	75.0	80.9	84.2	84.8
	<i>T</i>	0.50	0.68	0.73	0.76	0.80	0.80
II	<i>G</i>	68.4	79.0	84.1	87.1	88.7	91.1
	<i>T</i>	0.17	0.52	0.70	0.77	0.80	0.83
III	<i>G</i>	48.0	64.3	70.1	74.1	75.6	75.9
	<i>T</i>	0.29	0.44	0.46	0.47	0.50	0.50

полімерних плівок (табл. 2). Зниження температури (до 383 К і нижче) приводить до зменшення цих показників.

Вплив кількості каучуку Krasol-LB на формування зшитих структур на основі епокси-полімерних композицій поданий на рис. 1 і 2.

Як і слід було очікувати, збільшення вмісту в композиції еластомеру приводить до зменшення твердості полімерних плівок (рис. 1). Цього не спостерігається при визначенні вмісту гель-фракції в структурованих полімерних сітках (рис. 2). Найбільша кількість зшитих продуктів є у композиції II, що містить 10 м.ч.



Рис. 2. Залежність вмісту гель-фракції в композиції від тривалості структуривання при 403 К: 1 – композиція II; 2 – IV; 3 – V; 4 – VI.

каучуку Krasol-LB. При вмісті еластомеру 5 м.ч. (композиція IV) або при його збільшенні до 15 (композиція V) і 20 м.ч. (композиція VI) зменшується кількість нерозчинних продуктів, які утворюються при нагріванні. Це вказує на те, що запропонована кількість ГППБ (0.8 м.ч.) в складі суміші (табл. 1) є оптимальною у випадку композиції II.

Вплив співвідношення епоксидних компонентів на твердість плівок та вміст нерозчинних продуктів подано в табл. 3. Збільшення до 25 м.ч. НПСЕ (композиція III), а також її зменшення до 5 м.ч. (композиція I) приводить, порівняно з композицією II, яка містить 10 м.ч. НПСЕ, до зменшення як гель-фракції, так і твердості плівок.

Це дозволяє констатувати, що композиція II є найбільш оптимальною при формуванні зшитих структур на основі епокси-полімерних сумішей.

Поряд зі ступінчастим структуриванням вивчено формування зшитих структур композиції II при кімнатній температурі (рис. 3).

З рис. 3 маємо, що твердість плівок 0.53 відн. од. з вмістом гель-фракції 77 % досягається за 6 дб. Практично такі малі значення можна отримати при структуриванні композиції II при кімнатній температурі за 24 год і додатковому нагріванні при 403 К впродовж 7.5 хв.

Структуровані плівки композиції II при

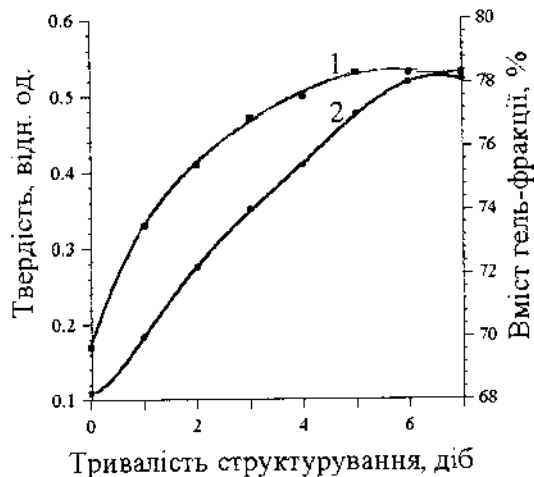


Рис. 3. Залежність вмісту твердості плівок (1) та гель-фракції (2) композиції II від тривалості структуривання при кімнатній температурі.

кімнатній температурі (24 год) з подальшим нагріванням при 403 К впродовж 60 хв характеризувалися міцністю при ударі на приладі У-1А 50 нм, міцністю на згин за ШГ 3 мм і стійкістю до H_2O , 3 %-ї оцтової кислоти, 10 %-ї H_2SO_4 та 10 %-го розчину NaOH більше 50 діб. Адгезія плівок до металічних поверхонь та скла за методом решітчастого надрізу рівна "одниці". Це дозволяє рекомендувати композицію II, що містить 90 м.ч. епоксидної смоли ЕД-20, 10 м.ч. нафтополімерної смоли з епоксидними групами і 10 м.ч. еластомеру Krasol-LB, як захисне антикорозійне покриття по металу.

РЕЗЮМЕ. Изучено структурирование композиций на основе промышленной эпоксидной смолы ЭД-20, нефтеполимерной смолы с эпоксидными группами и низкомолекулярного каучука Krasol-LB в присутствии гидропероксида изопропилбензола и полиэтиленполиамины. Установлено влияние соотношения компонентов смеси, температуры и времени структурирования на состав гель-фракции и твердости пленок. Определены физико-механические и химические характеристики эпоксиполимерных композиций.

SUMMARY. Cross-linking of compositions based on the ED-20 industrial epoxy resin and petroleum polymeric resin with epoxy groups and Krasol-LB rubber with low molecular weight has been investigated in the presence

of hydroperoxide isopropyl benzene and polyethylenpolyamine. The influence of ratio of components, temperature and duration of cross-linking on a content of gel-fraction and hardness of films has been established. The physical-mechanical and chemical characteristics of epoxy-polymeric compositions have been determined.

1. *Bryan Ellis.* Chemistry and Technology of Epoxy Resins. -London: Black. Acad. and Professional, 1994.
2. *Пакен А.М.* Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы: Пер. с нем. -Л.: Госхимиздат, 1962.
3. *Ли Х., Невилл К.* Справочное руководство по эпоксидным смолам: Пер. с англ. -М.: Энергия, 1973.
4. *Rosen S.L.* Fundamental Principals of Polymeric Materials. -New York: Willey, 1993.
5. *Молотков Р.В., Лыкова Т.А.* // Пласт. массы. -1960. -№ 12. -С. 16—19.
6. *Братичак Мих.Мих., Ятчишин Й.Й.* // Укр. хим. журн. -1999. -**65**, № 2. -С. 133—137.
7. *Bratychak Mihailo, Yatchyshyn Yozef, Duchaczek Vratislav.* // Plasty a caucuk. -1999. -**36**, № 2. -Р. 36—38.
8. *Братичак Мих.Мих., Бростов В.К., Братичак М.М.* // Доп. НАН України. -2001. -№ 1. -С. 148—150.
9. *Братичак М.М., Гагін М.Б., Братичак Мих.Мих., Гринишин О.Б.* // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 1. -С. 60—63.
10. *Gagin Myroslawa, Bratychak Michael, Brostow Witold, Shyshchak Olena.* // Mat. Res. Innovat. -2003. -**7**, № 5. -Р. 291—294.
11. *Рахимов А.И.* Химия и технол. перекисных соединений. -М.: Химия, 1979.