

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ И ИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Нормуродов Б.А.

Тураев Х.Х.

Джалилов А.Т.

Нуркулов Ф.Н.

Жумаева З.Э.

Тоштемирова М.Г.

Термезский государственный университет ООО Ташкентский научно-исследовательский ИНСТИТУТ химической технологии.

<https://doi.org/10.5281/zenodo.7309419>

Аннотация. Синтезированы новые полифункциональные серосодержащие эпоксидные связующие на основе эпихлоргидрина с аддуктом мочевины, и на их основе получены композиты

Ключевые слова: эпихлоргидрин эпоксидные смолы, аддукт мочевины, элементный анализ, высокие наполнители.

STUDY OF SULFUR-CONTAINING EPOXY BINDERS AND THEIR COMPOSITE MATERIALS

Abstract. New polyfunctional sulfur-containing epoxy binders based on epichlorohydrin with urea adduct have been synthesized, and composites have been obtained on their basis.

Keywords: epichlorohydrin epoxy resin, urea adduct, elemental analysis, high fillers.

ВВЕДЕНИЕ

В мире для создания герметиков, модификаторов и антикоррозионных покрытий несомненный интерес представляют эпоксидные олигомеры. Потребление отверждающихся эпоксидных олигомеров в химии, в наше время, достигает большого объема их производства. Доля потребления модификаторов на основе эпоксидных олигомеров в химическом секторе 60 %. Это обусловлено высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами и стойкостью к агрессивным средам и широким интервалом температур эксплуатации клеев.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

На сегодняшний день во всем мире, уделяется внимание исследовательским работам, направленным на повышение качества и эффективности использования азот-, фосфор- и серосодержащих эпоксидных олигомеров и полимерных материалов. В этом аспекте определенный научный и практический интерес представляют реакционноспособные эпоксидные олигомеры, содержащие функциональные группы азота, фосфора и серы.

Выбор модифицирующей системы для реакционноспособных олигомеров является одной из важных задач при разработке связующих. Полимер композиционные материалы (ПКМ) на основе модифицированных полимерных матриц должны обладать высокими эксплуатационными свойствами, при этом вклад полимерной матрицы является существенным и связан со способностью матрицы диссоциировать механическую нагрузку, накладываемую на ПКМ. Для этого полимерная матрица должна обладать повышенной релаксационной способностью и, следовательно, более высокой

молекулярной подвижностью. С другой стороны, к полимерным матрицам предъявляется требование высокой теплостойкости, а значит повышение температуры стеклования и, следовательно, понижения ее молекулярной подвижности. Из работы следует, что для достижения высокой прочности и одновременно в качестве пластификаторов наиболее широкое применение находят каучуки, содержащие различные реакционноспособные группы, термопластичные полимеры, такие как полисульфоны, полиэфирсульфоны, полиимиды, полиэфиримиды, поликарбонаты, полиуретаны, а также синтезируемые «in situ» взаимопроникающие сетки различной природы. Важным требованием к модифицирующим добавкам является высокая температура стеклования. Если температура стеклования не высокая, как в случае с бутадиен-нитрильными каучуками, то введение их может заметно снизить теплостойкость базового связующего. Этот недостаток каучуков значительно снижает возможность применения их в качестве пластификаторов густо сетчатых полимеров. В то же время введение модификаторов-термопластов в эпоксидную полимерную матрицу практически не влияет на температуру стеклования базового связующего, но применение термопластов из-за их высокой вязкости расплава значительно затрудняет технологический процесс изготовления композитов. Широко распространен способ упрочнения эпоксидных связующих применением низкомолекулярных жидкостей (внутренних пластификаторов) или активных разбавителей, образующие менее жесткую сетчатую структуру и при этом понижающих конечную вязкость расплава связующего. Однако, с понижением вязкости связующего этот способ приводит к существенному снижению теплостойкости полимерной матрицы.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Поэтому с целью получения полимерных матриц с высокими прочностными свойствами, а также с высокой теплостойкостью перспективным является использование гибридных связующих, с образованием полу- или взаимопроникающей сетчатой структуры.

Физико-химическими методами определены новые многофункциональные эпоксидные связующие на основе добавок эпихлоргидрина, аддуктов мочевины и их композиций в высоконаполненные полимерные строительные материалы.

ИК спектры исходных и синтезированных соединений снимали на спектрофотометрах UR-20 и UR-75. Образцы брали вязкими на подложке из бромистого калия.

Электронная микроскопия (ЭМ). Изучение морфологии фаз и изменение структуры композиции в зависимости от условий получения и вида добавок проводили с помощью растрового электронного микроскопа фирмы Jeol Interactive Corporation, Japan JSM-6460LA со следующими техническими характеристиками:

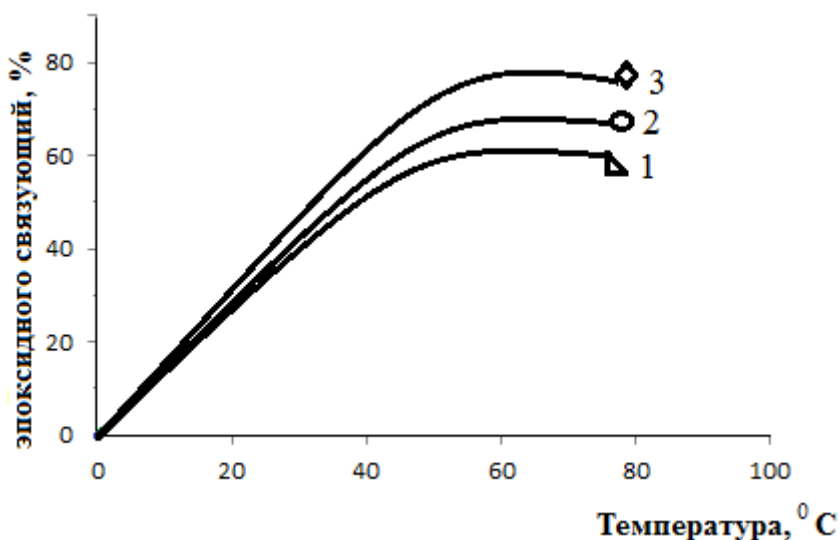
Разрешение: 4,0 нм (при 30 кВ); Ускоряющее напряжение: от 0,1 до 4,9 кВ (с шагом 10 В), от 5 до 30 кВ с шагом (100 В); Увеличение: от x8 до x 300,000;

Образцы композиций для испытания в электронном микроскопе металлизировались на вакуумном посту напылением слоя золота толщиной 10-20 нм. Для расшифровки снимков использовали литературные источники, а также данные микрозондирования на рентгеновском микроанализаторе фирмы Oxford, позволяющем определять элементный состав фаз композиций с точностью 0,5%.

Изучен синтез новых металлосодержащих эпоксидных связующих и оптимальные режимы получения олигомеров, такие как температура, соотношение исходных компонентов и изучены их ИК-спектры. На рис.1 показана зависимость выхода эпоксидного связующего от температуры при соотношении эпихлоргидрин : аддукт: 1-1:1; 2- 1:5; 3- 5:1.

Рис. 1.

Зависимость выхода эпоксидного связующего от температуры при соотношении эпихлоргидрин : аддукт мочевины:



▲1-1:1; ○2- 1:5; ◆3- 5:1.

Как видно из рис. 1, оптимальная температура для высокого выхода эпоксидного связующего из эпихлоргидрина с аддуктом мочевины является 80°C. Последующее увеличение температуры приводит к уменьшению выхода эпоксидных связующих.

Приведены, для сравнения, некоторые данные из полученных результатов. В таблице 1 показано, что при оптимальных условиях (T= 80°C, τ=3ч) высокий выход олигомерного соединения получается при соотношении эпихлоргидрин : аддукта мочевины 5:1. При этом выход составляет 80%. Полученное олигомерное соединение является вязким веществом и маркируется САЭД.

Таблица 1

Физико-химические характеристики олигомера марки СЭАМ

1	Внешний вид	Густое, вязкое, от желтого до коричневого цвета.
2	Ph	6,5-7,0
3	Плотность (25°C), г/см ³	1,08
4	Массовая доля летучих веществ, %, не более	1,45
5	Массовая доля иона хлора, %, не более	0,1
6	Массовая доля общего хлора, %, не более	5
7	Растворимость	Растворяется в органических веществах

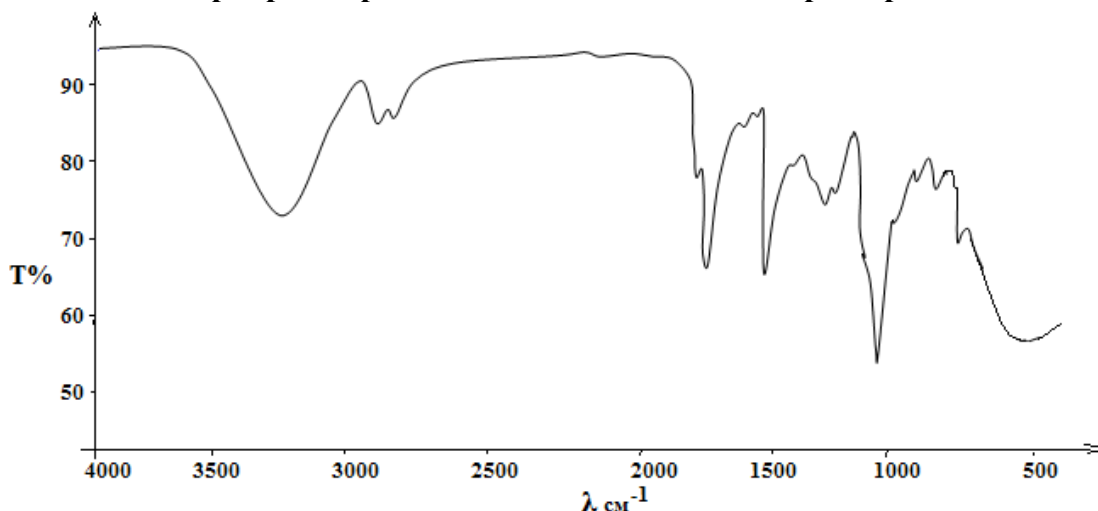
На ИК-спектре видно, что полосы металлосодержащего олигомера соответствуют полосам поглощения, соответствующим валентным колебаниям связей в областях 2850

cm^{-1} , имеются полосы поглощения, подтверждающие наличие $-\text{CH}_2-$ групп, и полосы поглощения в области 1340cm^{-1} , соответствующие углерод и водород содержащих групп.

ИК спектр содержит полосы поглощения в области 1650cm^{-1} , подтверждающие наличие в свободном состоянии $-\text{CONH}_2$ групп и полосы поглощения в области $3300-3440\text{cm}^{-1}$, соответствующие вторичным $-\text{CONHR}$ группам. ИК спектр содержит полосы поглощения в области $3000-3300\text{cm}^{-1}$, соответствующие эпоксидному кольцу и полосы поглощения в области $750-950\text{cm}^{-1}$, асимметричным валентным колебаниям кольца. Полосы поглощения в областях 800 и 1600cm^{-1} , подтверждают наличие $-\text{NH}_2$ групп. Наличие групп, содержащих фосфор $\text{P}=\text{O}$ и $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ в области $1000 - 1250\text{cm}^{-1}$, подтверждает широкая интенсивная полоса. Полосы поглощения в областях $800-600\text{cm}^{-1}$, подтверждающие наличие углерод и серосодержащие ($-\text{C}-\text{S}$) группы и полосы поглощения в области $500-550\text{cm}^{-1}$, соответствующие $-\text{S}-\text{S}-$ группам. Кроме того, на ИК-спектре в областях 800cm^{-1} и 1460cm^{-1} появляются узкие малоинтенсивные полосы, содержащие связи магния. (рисунок 2).

Рисунок 2.

ИК-спектр серосодержащего эпоксидного олигомера марки СЭАМ



Исследованные композиции в работе служили для получения компаундированных полиолефинов (ПО) на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД) марки F-0220S Шуртанского газо-химического завода и наполнителя гидроксида кальция. В качестве модификаторов в работе использовали металлсодержащий эпоксидный олигомер на основе эпихлоргидрина (ЭХГ) и аддукта мочевины.

Полученная композиция была исследована методами электронно-микроскопическим и элементным анализами на основе гидроксида кальция и САЭД-3 с ПЭВД. Количество гидроксида кальция составляет в композиции 40 % от массы полимера. С помощью электронной микроскопии можно определить структурирование и количество гидроксида кальция и СЭАМ с ПЭВД в композиции.

С помощью электронной микроскопии можно определить распределение гидроксида кальция в структуре композиции. При испытании образец сначала был закреплен в держатель, потом образец прикрыли. Для определения был использован прибор QUORUM Q150 RS.

Были получены образцы композиций. Эти образцы являются полимерными композициями, содержащими до 40 % гидроксида кальция.

Рисунок 3.

Данные электронно-микроскопического анализа.

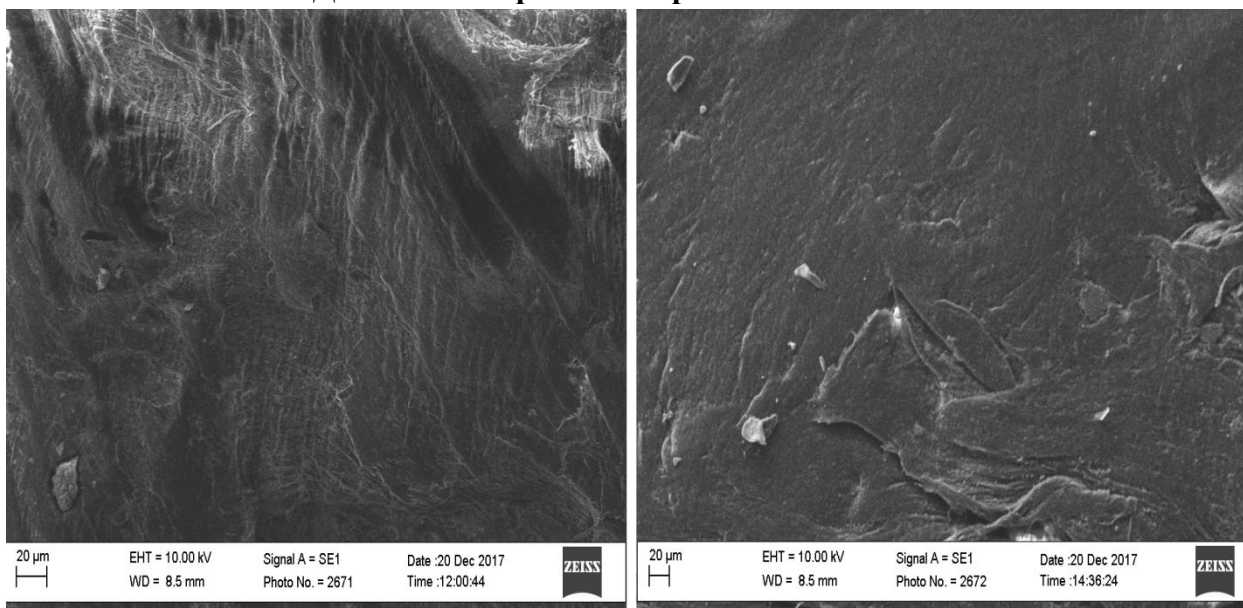
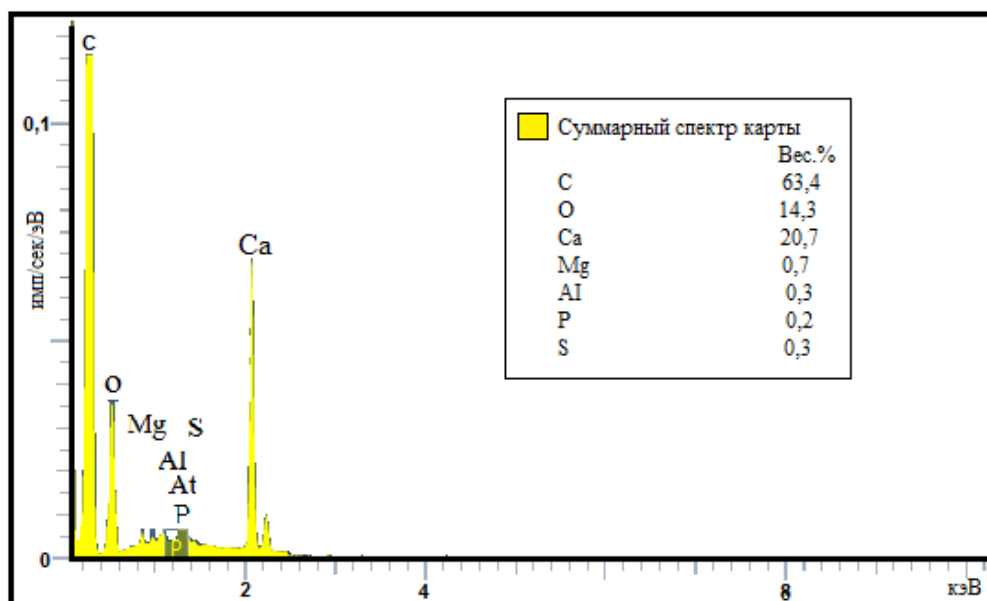


Рисунок 4.

Данные элементного анализа



При увеличении образца, на основе полиэтилена марки F-0220S, в 350 раз с помощью электронной микроскопии, не наблюдается следов примеси на поверхности, но видны некоторые изменения в сравнении с контрольным образцом, которые объясняются присутствием добавок.

ОБСУЖДЕНИЕ

Получены композиции на основе гидроксида кальция и СЭАМ с полиэтиленом высокого давления марки F-0220S (ПЭВД), которые характерны для соединений с металлосодержащими эпоксидными олигомерами. На рисунке 3 видно, что на структуре полимерной композиции можно наблюдать расположение и распределение разных

элементов в одинаковых слоях. На рисунке показаны результаты электронно микроскопического анализа композиций на основе металлосодержащих полимеров.

На рисунке 4. можно наблюдать отдельное и совместное распределение фосфора, азота и металла на поверхности полиэтилена. А также можно наблюдать хорошую смешиваемость композиций.

Результаты электронной микроскопии и элементного анализа показывают, что композиции, обладают наилучшей смешиваемостью с полимерами. В связи с этим можно сделать вывод, что полиэтиленовая композиция, полученная с добавлением фосфор, азот и металлосодержащих эпоксидных связующих, имеет наилучшие результаты по сравнению с другими композициями.

ВЫВОДЫ

Таким образом, результаты научных исследований показывают, что синтезированные новые полифункциональные металлосодержащие эпоксидные связующие на основе эпихлоргидрина с аддуктом мочевины и полученные композиты рекомендованы для использования в качестве герметиков строительных материалов.

REFERENCES

1. Нормуродов Б.А., Тожиев П.Ж., Тураев Х.Х., Нуркулов Ф.Н., Джалилов А.Т. Изучение физико-химических свойств серо-,азот-и фосфорсодержащих олигомеров// Ташкент: Композиционные материалы-2017.-№ 4.-С.8-10
2. Nurkulov F.N., Djalilov A.T. Study of swelling synthesized polysulfide rubber // XVI International Scientific Conference «High-Tech in Chemical Engineering – 2016» with elements of school of young scientists -P. 229.
3. Огрель Л.Ю., Строкова В.В., Чеботарева Е.Г., Владимирова В.А. Наномодифицированные эпоксидные связующие с повышенными характеристиками //Вестник БГТУ им. Шухова. –Белгород, 2009. –№ 3. –С. 6.
4. Чеботарева, Е.Г. Композиты на основе модифицированных эпоксидных олигомеров с высокими эксплуатационными характеристиками / Е.Г. Чеботарева, Л.Ю. Огрель / Фундаментальные исследования. –М.: Академия естество-знания, 2007. –Ч. 2. –С. 339-340 / ISSN1812-7339.
5. Shelly Simchaemail, Ana Dotan, Samuel Kenigemail and Hanna Dodiukemail. Characterization of Hybrid Epoxy Nanocomposites. *Nanomaterials* 2012, № 2(4), 348-365p.
6. Nanocomposites based on polyurethane or polyurethane-epoxy hybrid resins prepared avoiding isocyanates: пат. US 2007/0135588 A1 США. № 10 /567945; заявл. 13.08.2004; опубл. 14.06.2007.
7. Кадыкова, Ю.А. Наполненные базальтом эпоксидные композиционные материалы // Пластические массы. – 2013. – № 2. – С. 31-33.
8. Jeong Tai Kim. 3-Aminopropyltriethoxysilane effect on thermal and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced epoxy composites //Composite Materials. – 2009. – V. 43, no. 22. – p. 2533-2541.
9. Brinkmann S. At al. *International Plastics Handbook the Resource for Plastics Engineers.* – Ed. Hanser. – 2006. – 920 p.

10. Круглова, А.Н. Структура и свойства радиационно-защитных эпоксидных композитов на аппретированном наполнителе: дис. канд. техн. наук: 05.23.05 / Круглова Альбина Николаевна. – Пенза, 2011. – 270 с.
11. Mariam Al-Ma'adeed, N.J. Al-Thani Effect of Gamma Irradiation on the Microstructure and Morphology of Polyethylene Oxide and Polyvinyl Alcohol Blends / Mariam Al-Ma'adeed, N.J. Al-Thani // *Advanced Materials Research*. – 2009. – V. 83-86. – P. 524-529.
12. Старовойтова, И.А. Структурообразование в органо-неорганических связующих, модифицированных концентратами многослойных углеродных нанотрубок/ И.А. Старовойтова, В.Г. Хозин, А.А. Корженко, Р.А. Халикова, Е.С. Зыкова // *Строительные материалы*. – 2014. – №1-2. – С. 12-20.
13. Wang, H. Hybrid Effect of Carbon Fiber on Piezoresistivity of Carbon Nanotube Cement-Based Composite / H. Wang, B.J. Zhang, X.Z. Liu, D.Z. Luo, S.B. Zhong // *Advanced Materials Research*. – 2010. – V. 143-144. – P. 639-643.
14. Jian, L.L. Effect of Compressive Strain on Electrical Resistivity of Carbon Nanotube Cement-Based Composites // *Key Engineering Materials*. – 2011. – V. 483. – P. 579-583.