

РАЗРАБОТКА СПОСОБА МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ПОЛИМЕТИЛЕН-*п*-ТРИФЕНИЛОВЫМ ЭФИРОМ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

А.В. Ожогин, М.А. Ленский, Д.В. Корабельников, А.В. Горбунов, И.А. Скутару, И.В. Вашурин, Р.Р. Кельм

*В статье проанализированы методы введения полиметилден-*п*-трифенилового эфира борной кислоты в эпоксидное связующее ЭДИ, показаны результаты изучения кинетики взаимодействия полиметилден-*п*-трифенилового эфира борной кислоты с компонентами связующего. На основании этих результатов предложен новый метод введения модификатора.*

Ключевые слова: стеклопластик, эпоксидное связующее, борорганические полимеры, модификация.

Современные условия развития техники диктуют новые и более жесткие требования к используемым материалам. Весьма перспективными являются стеклокомпозиты, которые обладают малой, по сравнению с металлами, плотностью, низкой теплопроводностью, высокими показателями прочности.

Несмотря на это, в связи с постоянным расширением области применения стеклокомпозитов, вопрос об улучшении их свойств всегда остается актуальным, поскольку они имеют следующие недостатки:

- горючесть;
- низкая теплостойкость;
- низкая щелочестойкость;

Выгодным решением является введение в состав связующего новых полимерных добавок-модификаторов. Перспективными представителями таких соединений применяющихся в качестве добавок являются борорганические полимеры – полиэфиры и полиметилден-эфиры фенолов и борной кислоты [1].

Предыдущими исследованиями показано увеличение прочности на 30 % и устойчивости в щелочных средах стеклопластиковой арматуры добавками до 1 % полиметилден-*п*-трифенилового эфира борной кислоты (ПТФЭБК) [2], а также то, что введение ПТФЭБК в эпоксидное связующее переводит снижает его горючесть [3]. Вместе с тем в обеих работах сообщается о проблеме введения модификатора в связующее. Это обусловлено тем, что при нормальных условиях ПТФЭБК находится в твердом состоянии. В [2] работе предлагается растворять ПТФЭБК в одном из компонентов связующего, а именно, отвердителе ИМТГФА, автором отмечена невозможность растворения модификатора более 2 % (масс.) в ИМТГФА. Следовательно, по данному методу невозможно получить го-

товое связующее с содержанием ПТФЭБК более 1 %.

В работе [3] предполагается вводить полимер в связующее в виде ацетонового раствора. Это позволяет вводить большое количество модификатора, но отмечена сложность в удалении ацетона вследствие высокой вязкости смолы.

В вышеупомянутых работах не была изучена кинетика взаимодействия модификатора с компонентами связующего, что препятствует разработке метода введения добавки.

Целью данной работы является изучение взаимодействия ПТФЭБК с компонентами связующего ЭДИ, выбор оптимального способа введения добавки.

В работе [4] установлено наличие химического взаимодействия между ПТФБ и эпоксидной смолой с образованием нерастворимой гель-фракции, а так же предложен предполагаемый механизм такого взаимодействия. Однако режим данного взаимодействия подробно не изучался.

Наиболее удобным методом исследования кинетики отверждения системы ПТФЭБК – ЭД-22 является золь-гель метод, дающий наиболее полное представление о глубине взаимодействия.

При экспериментальном определении максимального содержания гель-фракции системы ПТФЭБК – ЭД-22 при различном содержании компонентов получена зависимость, представленная на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1 при содержании ПТФЭБК до 30 % (масс.) наблюдается экспоненциальный рост содержания гель-фракции. На наш взгляд, на данном этапе можно утверждать, что смола находится в избытке по сравнению с полимером, при этом весь полимер реагирует с эпоксидной смолой с об-

РАЗРАБОТКА СПОСОБА МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ПОЛИМЕТИЛЕН-*l*-ТРИФЕНИЛОВЫМ ЭФИРОМ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

разованием нерастворимой гель-фракции. Это подтверждается тем, что экстрагент (ацетон) практически не окрашен, следовательно, содержит в основном эпоксидную смолу.

При содержании полимера от 35 до 50 % к общей массе смеси ПТФБ – ЭД-22 наблюдается эффект «плато», т.е. при данном соотношении наблюдается максимальное содержание гель-фракции, которое составляет от 90 до 100 %.

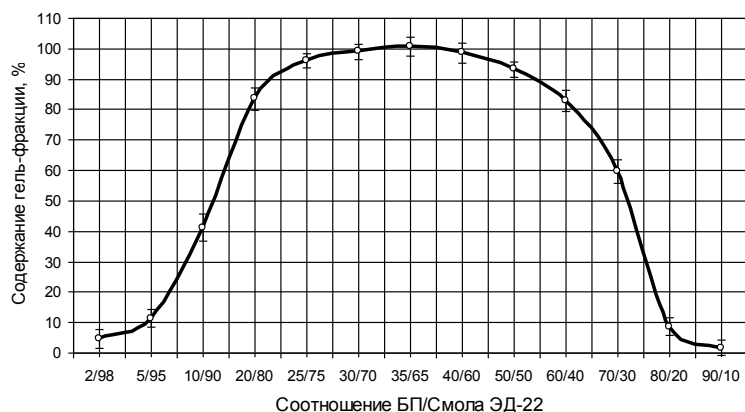


Рисунок 1 – График зависимости содержания гель-фракции от соотношения ПМПТЭБК – ЭД-22

При содержании полимера более 50 % наблюдается снижение количества гель-фракции, что вызвано избытком ПТФЭБК, так как раствор экстрагента окрашен в красно-коричневый цвет полимера.

Таким образом, максимальное содержание гель-фракции наблюдается при взаимодействии равных массовых частей полимера и смолы, что согласуется с данными представленными в работе [3].

Для дальнейших исследований использовалось соотношение ПТФЭБК /ЭД-22 равное 35/65, что вызвано высоким содержанием гель-фракции при минимальном содержании ПТФЭБК.

Следующим исследуемым параметром явилась зависимость содержания гель-фракции от времени отверждения, результаты представлены на рисунке 2.

Как видно из рисунка 2 экстремальный

рост содержания гель-фракции наблюдается от 15 до 25 минут после начала отверждения. При этом до 15 минут отверждения – это время индукции реакции.

При увеличении времени отверждения более 30 минут наблюдается эффект «плато» Содержание гель-фракции при этом составляет 98–100 %.

Таким образом, при 30 минутах отверждения наблюдается максимальное содержание гель-фракции, т.е. при отверждении стеклопластиковой композиции модификация связующего произойдет в первые 30 минут отверждения, что соответствует используемым режимам отверждения.

Следующим исследуемым параметром явилась зависимость содержания гель-фракции от температуры отверждения. Полученная зависимость представлена на рисунке 3.

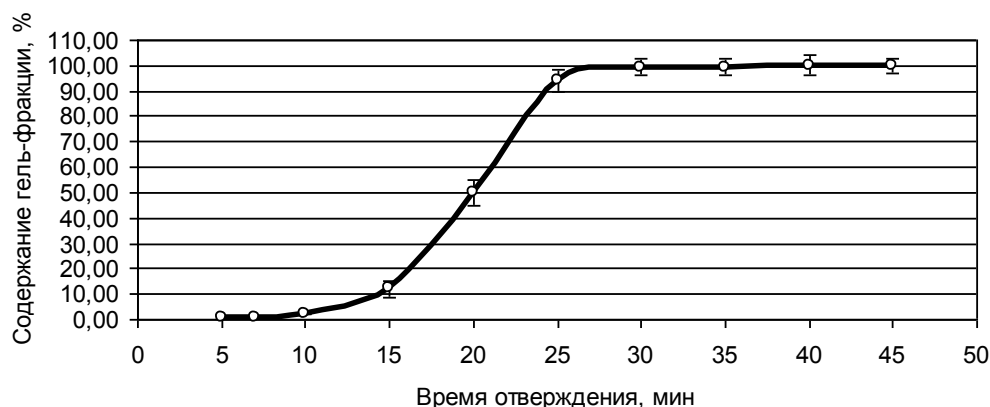


Рисунок 2 – График зависимости содержания гель-фракции от времени отверждения

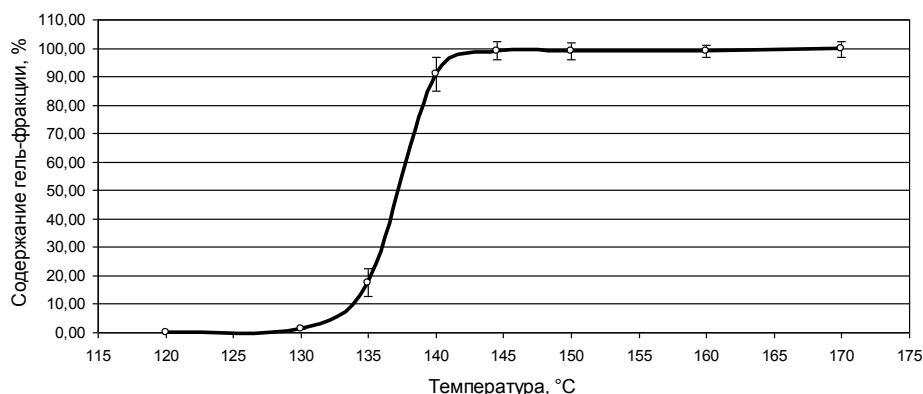


Рисунок 3 – График зависимости содержания гель-фракции от температуры отверждения

Как видно из рисунка 3 при температурах отверждения до 130 °С гель-фракции не образуется, это свидетельствует от том, что не происходит взаимодействия между компонентами. При увеличении температуры от 135 до 140 °С наблюдается рост содержания гель-фракции, что соответствует режиму отверждения эпоксидного связующего ЭДИ.

Полученные экспериментальные данные подтверждают химическое взаимодействие ПТФЭБК с эпоксидной смолой ЭД-22, что позволяет говорить о его использовании в качестве модифицирующей добавки в эпоксидном связующем на основе смолы ЭД-22.

Так же было установлено отсутствие взаимодействия ПТФЭБК с отвердителем (ИМТГФА) при температуре свыше 150 °С.

Таким образом, введение полимера в отвердитель – это один из путей модификации связующего ЭДИ ПТФЭБК.

Введение полимера-модификатора в ИМТГФА можно осуществить путем предварительного растворения ПТФЭБК, объединения раствора ПТФЭБК с отвердителем с последующим удалением растворителя в вакууме.

При выборе растворителя для вышеописанного метода необходимо учитывать следующее:

- растворитель должен хорошо совмещаться с полимером;
- легко удаляться и, как следствие иметь невысокую температуру кипения;
- иметь наименьшую стоимость и обладать как можно меньшей токсичностью.

Исходя из вышеописанных требований, наиболее пригодными из распространенных в химической промышленности растворителей являются: этанол, ацетон и тетрагидрофуран.

Результаты исследований растворимости представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Экспериментальные данные по определению растворимости ПТФЭБК в различных растворителях.

Наименование растворителя	Растворимость в г на 100 мл
этанол	26,670
ацетон	41,917
тетрагидрофуран	17,505

Как видно из таблицы 1 наибольшей растворимостью ПТФЭБК обладает ацетон. Кроме того, ацетон имеет относительно низкую температуру кипения, что упрощает его удаление, а также невысокую стоимость. Данные факторы обосновывают применение для модификации ацетона. Технологическая схема лабораторной модификации ИМТГФА представлена на схеме 1.

По данной схеме были получены растворы ПТФЭБК с концентрацией до 30 % в ИМТГФА. При этом следует отметить, что вязкость растворов с концентрацией полимера 20 и 30 % сопоставима с вязкостью смолы ЭД-22. Важным свойством всех приготовленных растворов является отсутствие нерастворенных частиц полимера, а также осадка даже при длительном хранении (более 12 месяцев).

Наиболее удобным в использовании является 30 % раствор ПТФЭБК в ИМТГФА, так как он позволяет получать связующее ЭДИ с содержанием добавки ПТФЭБК до 15 %.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ПОЛИМЕТИЛЕН-*п*-ТРИФЕНИЛОВЫМ ЭФИРОМ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

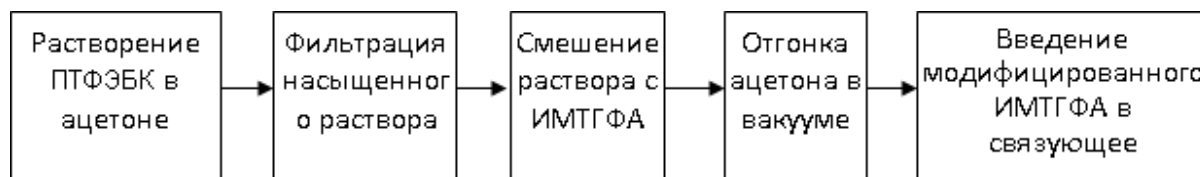


Схема 1 – Технологическая схема лабораторного получения отвердителя ИМТГФА модифицированного полиметилден-*п*-трифениловым эфиром борной кислоты

ВЫВОДЫ

1. Золь-гель методом показано, что полиметилден-*п*-трифениловый эфир борной кислоты взаимодействует с эпоксидной смолой ЭД-22 при температурах выше 130 °С с образованием нерастворимой гель-фракции, максимальное содержание которой достигает 100 % при 150 °С, времени отверждения 30 минут и соотношении ПТФЭБК:ЭД-22 равном 35:65.

2. Разработана лабораторная технология введения до 30 % (масс.) полиметилден-*п*-трифенилового эфира борной кислоты в изометилтетрагидрофталевоый ангидрид.

3. Получено связующее ЭДИ с содержанием модификатора до 10 % (масс.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ленский, М. А. Полиэфиры и полиметилден-эфиры борной кислоты – синтез, структура, свойства, применение : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 / Ленский Максим Александрович. – Бийск, 2007. – 20 с.

2. Туисов, А. Г. Повышение прочности стеклопластиков конструкционного назначения модификацией эпоксиангидридного связующего добавкой борполимера : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.02.01 / Туисов Алексей Геннадьевич. – Барнаул, 2009. – 19 с.

3. Чипизубова, М. С. Снижение горючести композиционных материалов конструкционного назначения на основе эпоксидного связующего добавками полиметилден-*п*-трифенилового эфира борной кислоты : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.02.01 / Чипизубова Марина Сергеевна. – Барнаул, 2008. – 17 с.

4. Андрощук, А. А. Повышение прочностных характеристик полимерных композиционных материалов модификацией борсодержащими полиэфирами : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.06 / Андрощук Андрей Алексеевич. – Бийск, 2009. – 23 с.

Ожогин А.В. – преподаватель кафедры ХТЭМИ, АлтГТУ им. И.И. Ползунова Бийский технологический институт (филиал), Бийск. e-mail: 6452696@mail.ru.

Ленский М.А. – к.х.н., доцент, профессор кафедры ТГВ ПАХТ, АлтГТУ им. И.И. Ползунова Бийский технологический институт (филиал), Бийск, тел. (3854)432456.

Корабельников Д.В. – к.т.н., доцент кафедры ТГВ ПАХТ, АлтГТУ им. И.И. Ползунова Бийский технологический институт (филиал), Бийск, тел. (3854)440634,

Горбунов А.В. – студент кафедры ХТЭМИ, АлтГТУ им. И.И. Ползунова Бийский технологический институт (филиал), Бийск.

Скутару И.А. – студент кафедры ХТЭМИ, АлтГТУ им. И.И. Ползунова Бийский технологический институт (филиал), Бийск.

Вашурин И.В. – студент кафедры ХТЭМИ, АлтГТУ им. И.И. Ползунова Бийский технологический институт (филиал), Бийск.

Кельм Р.Р. – студент кафедры ХТЭМИ, АлтГТУ им. И.И. Ползунова Бийский технологический институт (филиал), Бийск.