

УДК 678.686: 547.46: 544.016.2

Характер термоокисної деструкції епоксидних композицій за різного співвідношення прищеплених мінеральної та карбонової мультипротонних кислот

Є.В. Лобко, З. О. Гаголкіна, Н.В. Козак, Г. М. Нестеренко, В.В. Клепко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Досліджено вплив співвідношення мультипротонних ортофосфорної та лимонної кислот на термостійкість епоксидних композицій. Виявлено, що прищеплення індивідуальних кислот призводить до погіршення термостійкості отверджених композицій, тоді як комбінування мінеральної та карбонової кислот помітно послаблює цей ефект. Збільшення кількості лимонної кислоти та відповідне зменшення кількості ортофосфорної кислоти у комбінованому модифікаторі веде до підвищення термостійкості систем.

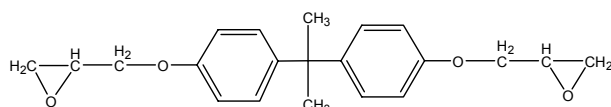
Ключові слова: епоксидна композиція, мінеральна та карбонова мультипротонні кислоти, термоокисна деструкція.

Серед перспективних отверджувачів, а у деяких випадках і модифікаторів епоксидних смол, важливе місце займають мінеральні та карбонові кислоти [1–6]. Отвердження епоксидних композицій за наявності мінеральних і карбонових кислот зумовлено здатністю епоксиданових смол до ковалентного зв'язування з мультипротонними кислотами та, зокрема, утворенням олігоефірних похідних з мінеральними кислотами [7], крім того, такі кислоти можуть бути каталізаторами зшивання епоксидних смол [1, 2, 4]. Вплив модифікування таких епоксидних композицій карбоновими та мінеральними кислотами на термостійкість систем з аналогічним співвідношенням реагентів не розглядався, хоча у [8, 9] описано структуру та властивості схожих композицій.

У цій роботі досліджено термоокисну деструкцію епоксидних композицій на основі смоли ЕД-20, мінеральної (ортофосфорна) та карбонової (лимонна) кислот з різним співвідношення компонентів системи, а також вплив наявності води в системах на характеристики їх термоокисної деструкції.

Експериментальна частина.

Для синтезу епоксидних композицій з мультипротонними кислотами як основу використовували епоксидановий олігомер зі значенням епоксидного числа 20 (ЕД-20):



і карбонову лимонну кислоту (ЛК; $T_{пл.} = 146\text{ }^{\circ}\text{C}$) та мінеральну ортофосфорну кислоту (ОФК) за масових

співвідношень органічної і мінеральної кислотних компонентів: ОФК:ЛК, рівних 4:1; 3,5:1,0; 1:1; 1,0:3,5; 1:4. Масове співвідношення кількості ЕД-20 і комбінованого модифікатора (сумарної кількості ОФК і ЛК або кожної кислоти окремо) залишалось сталим (2:1).

Розглянуто два способи суміщення реагентів. За першим з них для покращення гомогенізації суміші відповідну карбонову кислоту попередньо розчиняли у воді (0,1 мл) і додавали отриманий розчин до епоксидної смоли. За другим способом проводили безпосереднє суміщення рідких і твердих компонентів. У випадку системи без додавання води спостерігали більш помітний екзотермічний ефект реакції.

Отвердження композицій проводили у дві стадії. Перша стадія – витримання гомогенізованої суміші протягом 3 год. за температури $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Друга – витримання 5 год. за температури $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Динамічний ТГА аналіз проводили з використанням дериватографа DERIVATOGRAPH Q-1500D system F.Paulik - J.Paulik - L.Erdey в інтервалі температур від 20 до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції. Швидкість підвищення температури 10 град/хв . Початкова маса зразків 50 мг . Зразки попередньо подрібнювали за умов, що виключають механодеструкцію полімерів. Температурні інтервали стадій розкладу оцінювали з диференціальних кривих втрати ваги (ДТВ), враховуючи той факт, що площа піка кривої ДТВ пропорційна втраті маси на відповідній стадії (ТГ), а ступінь розділення стадій на кривих ДТВ істотно перевищує можливості інтегральних кривих втрати ваги (ТГ) [10]. Характер теплового

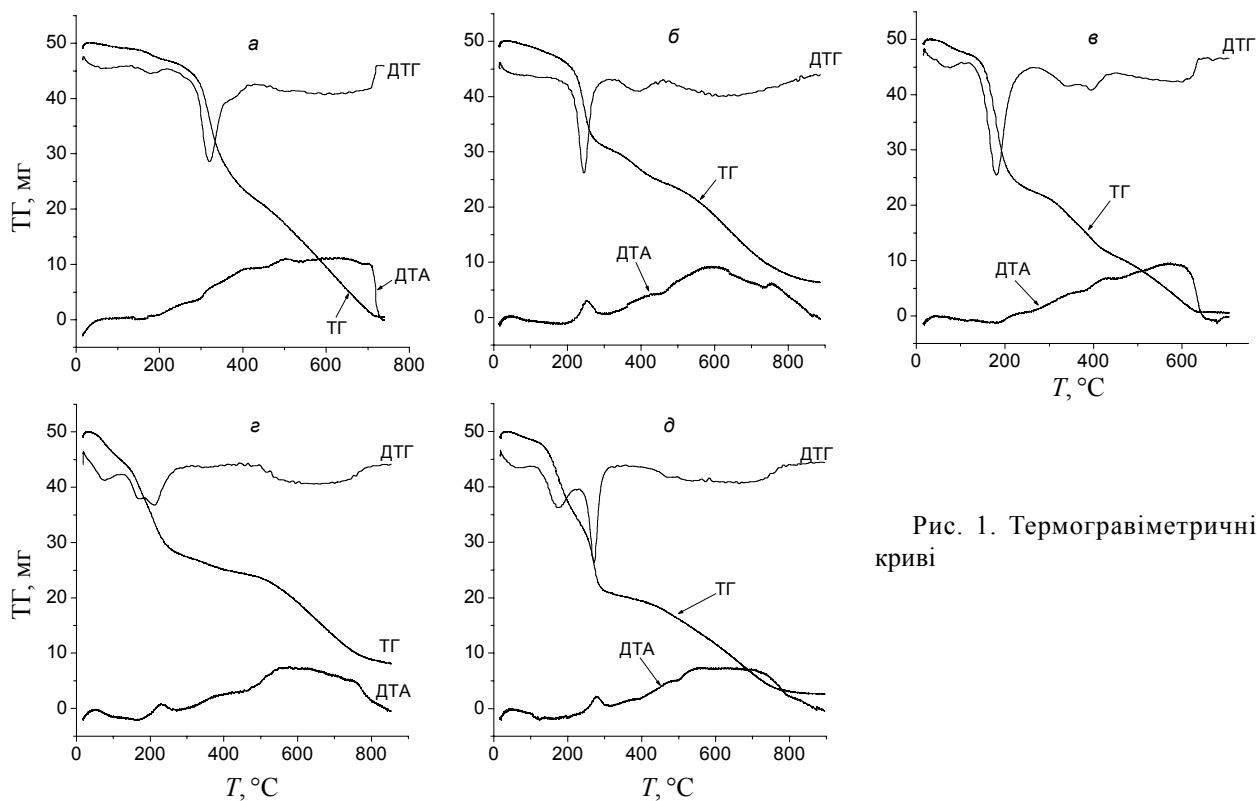


Рис. 1. Термогравіметричні криві

ефекту стадій розкладу оцінювали з кривих ДТА.

Результати дослідження та їх обговорення.

Вплив використаних низькомолекулярних модифікаторів на термостійкість і термоокисну деструкцію епоксидних композицій досліджували методом термогравіметрії. На рис. 1. наведено типові криві термогравіметричного аналізу (ТГА) досліджуваних систем. Нижче також наведено криві ДТГ (рис. 2) і параметри термоокисної деструкції (табл. 1) для вихідних компонентів та епоксидних композицій за різного співвідношення ОФК:ЛК.

З рис. 1, 2 видно, що для досліджуваних епоксидних систем можна виділити чотири основні стадії термоокисної деструкції. На першій ендотермічній стадії втрати ваги у діапазоні температур 30–125 °С відбувається виділення залишків сорбованої та кристалічної води в кислотах (рис. 1, криві ДТА). Друга стадія у температурному діапазоні 125–280 °С відповідає початку термоокисної деструкції з виділенням газоподібних продуктів і характеризується інтенсивним тепловиділенням. Для третьої стадії у температурному

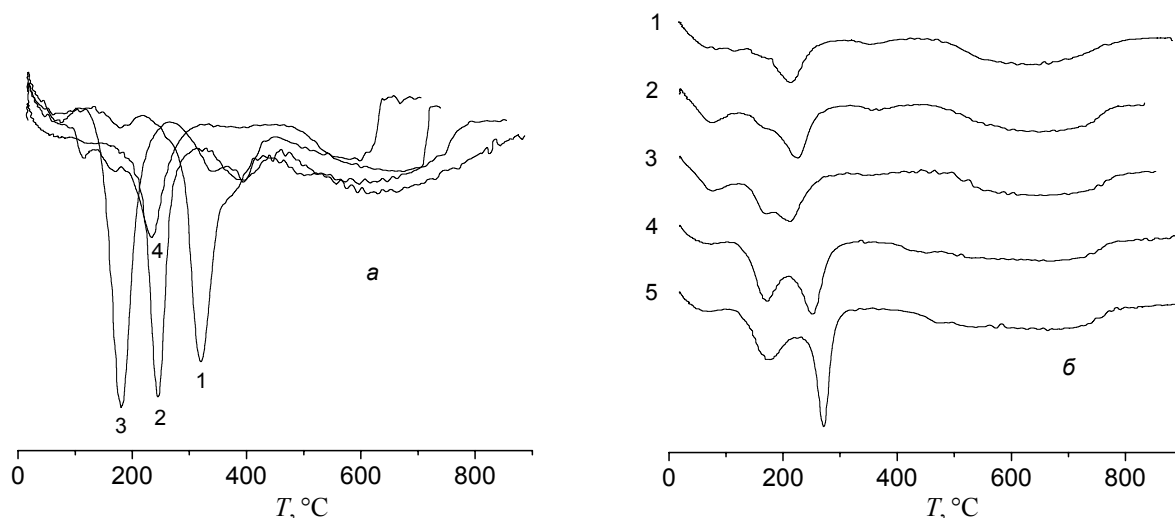


Рис. 2. Криві ДТГ епоксидних композицій ЕД-20:ОФК(ЛК) (а) та ОФК:ЛК (б) за співвідношення компонентів: 4:1 (1); 3,5:1,0 (2); 1:1 (3); 1,0:3,5 (4) та 1:4 (5)

Таблиця 1. Параметри термоокисної деструкції вихідної ЕД-20 і двокомпонентних композицій

№	Система	I стадія				II стадія				III стадія			
		Втрати маси, %	$T_{II} - T_K, ^\circ C$	$T_{макс}, ^\circ C$	$\Delta T, ^\circ C$	Втрати маси, %	$T_{II} - T_K, ^\circ C$	$T_{макс}, ^\circ C$	$\Delta T, ^\circ C$	Втрати маси, %	$T_{II} - T_K, ^\circ C$	$T_{макс}, ^\circ C$	$\Delta T, ^\circ C$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	ЕД-20	1	25-125	75	100	4,3	125-235	180	110	27	255-380	320	125
2	ЕД-20/ОФК	1	20-100	70	80	23,6	190-285	245	95	45	315-475	390	160
3	ЕД-20/ЛК	2,6	30-110	75	80	31	125-235	180	110	63	270-385	340	115
										73	365-445	395	90

діапазоні 300–450 °С характерне зниження швидкості втрати маси і зростання тепловиділення, яке відповідає окисним процесам з утворенням рідкоподібних продуктів деструкції. Стадія деструкції з інтенсивним виділенням тепла за температур вище 500 °С відповідає вигоранню вуглецевого скелета (четверта стадія).

З рис. 2а видно, що температура максимальної швидкості інтенсивного розкладу епоксидних композицій зростає в ряду: ЕД-20/ЛК < ЕД-20/ОФК < ЕД-20/ОФК/ЛК < ЕД-20 і становить 180, 235, 245 та 320 °С відповідно. Тобто, модифікування ЕД-20 кислотами знижує термостійкість системи, причому при використанні ЛК це зниження значно більше у порівнянні з використанням ОФК. Проте, комбінований модифікатор (одночасно карбонова та мінеральна кислоти, взяті за різних співвідношень) дає змогу зберегти термостійкість системи на рівні композицій з ОФК, при цьому сприяє покращенню формування плівок (зокрема зменшується кількість пухирців).

Для дослідження впливу відносного складу такого модифікатора на термостійкість систем було проаналізовано термоокисну деструкцію епоксидних композицій за різного співвідношення ОФК і ЛК (рис. 2б, табл. 2).

Як видно з наведених даних, зі збільшенням вмісту ОФК у системі спостерігається незначний зсув температурного максимуму першої стадії у бік вищих температур і незначне збільшення втрати маси від 1,5–2,0 % (для систем з ОФК:ЛК = 1:4 та 1,0:3,5) до 3,5–4,0 % (для систем з ОФК:ЛК = 4:1). Для системи з

найбільшим вмістом ЛК (ОФК:ЛК = 1:4) спостерігається розділення другої стадії. Зі збільшенням вмісту ЛК на першій фазі другої стадії (стадія II, А) у більшості випадків також спостерігається незначне підвищення температури максимальної швидкості втрати маси. Найбільший відсоток втрати маси на цій стадії характерний для зразків за співвідношення комбінованого модифікатора ОФК:ЛК = 3,5:1,0.

На стадії II Б спостерігається схожа картина: для систем з вищим вмістом ЛК температури максимальної швидкості втрати маси зміщуються в бік вищих

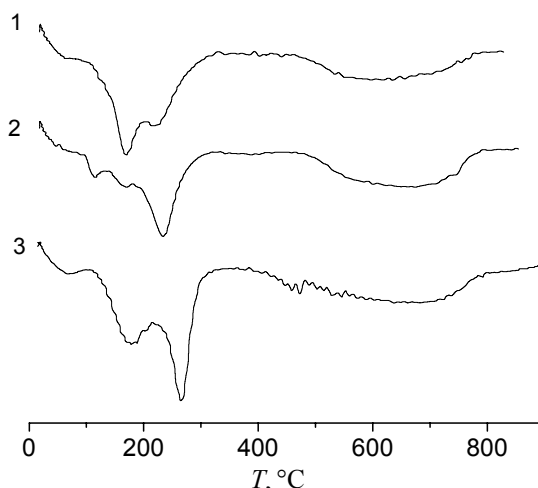


Рис. 3. Криві ДТГ епоксидних композицій ОФК:ЛК за співвідношення компонентів: 4:1 (1); 1:1 (2) та 1:4 (3) з додаванням мікрокількостей води

Таблиця 2. Параметри термоокисної деструкції епоксидних композицій, модифікованих ОФК і ЛК за різних співвідношень

№	Система	I стадія				II стадія (А)				II стадія (Б)			
		Втрати маси, %	$T_{II} - T_K, ^\circ C$	$T_{макс}, ^\circ C$	$\Delta T, ^\circ C$	Втрати маси, %	$T_{II} - T_K, ^\circ C$	$T_{макс}, ^\circ C$	$\Delta T, ^\circ C$	Втрати маси, %	$T_{II} - T_K, ^\circ C$	$T_{макс}, ^\circ C$	$\Delta T, ^\circ C$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	ОФК:ЛК=4:1	3,5	30-110	80	80	15	115-225	175	110	24	165-250	215	85
2	ОФК:ЛК=3,5:1	4	35-125	75	90	15	125-220	165	95	31	155-280	225	125
3	ОФК:ЛК=1:1	4	30-110	75	80	20	110-235	170	125	32	245-275	210	30
4	ОФК:ЛК=1:3,5	1,4	30-115	70	85	18	115-210	175	95	43	210-300	250	90
5	ОФК:ЛК=1:4	2	30-115	70	85	16	115-235	175	120	47	235-305	270	70

Таблиця 3. Параметри термоокиснювальної деструкції епоксидних композицій, модифікованих ОФК і ЛК за різних співвідношень та синтезованих з додаванням води

№	Система	І стадія				II стадія (А)				II стадія (Б)			
		Втрати маси, %	$T_{II} - T_{к}$, °C	$T_{макс}$, °C	ΔT , °C	Втрати маси, %	$T_{II} - T_{к}$, °C	$T_{макс}$, °C	ΔT , °C	Втрати маси, %	$T_{II} - T_{к}$, °C	$T_{макс}$, °C	ΔT , °C
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	ОФК:ЛК=4:1	2	30-110	65	80	36	124-155	170	31	50	210-300	220	70
2	ОФК:ЛК=1:1 (0,1 мл H ₂ O)	8	30-130	90	100	26	130-220	170	90	50	300-460	388	81
		14	90-165	115	75								
3	ОФК:ЛК=4:1 (0,1 мл H ₂ O)	3,7	25-105	70	80	29	120-210	175	90	55	235-305	265	70

температур до 50 °C. Однак, для зразків з вищим вмістом ОФК на цій стадії відбувається помітне зменшення швидкості деструкції і відповідне зменшення втрати маси від 47 (ОФК:ЛК=1:4) до 24 % (ОФК:ЛК=4:1), що може вказувати на різну хімічну природу компонентів системи, які окиснюються на цій стадії, при зміні складу комбінованого модифікатора.

Для регулювання швидкості процесу прищеплення кислот по оксиранових кільцях епоксидної смоли та більш гомогенного введення кристалічної ЛК у рідку ЕД-20 композиції готували з додаванням мікрокількостей води. Вплив наявності води на термоокисну деструкцію епоксидних систем визначали, порівнюючи відповідні параметри для композицій, приготовлених без додавання води. На рис. 3 та в табл. 3 наведено криві ДТГ і параметри термоокисної деструкції для епоксидних композицій за різного співвідношення ОФК і ЛК, приготовлених із додаванням води.

Для систем ЕД-20:ОФК:ЛК:Н₂O втрата маси на першій стадії більша, порівняно з системами без води. Температура максимальної швидкості втрати маси для другої стадії не залежить від наявності води в системі. Слід відмітити, що температури початку та кінця стадії II (Б) термодеструкції для систем з додаванням води зсуваються в бік вищих температур і спостерігається збільшення втрати маси, порівняно з системами без додавання води. Температура максимальної швидкості розкладу на стадії термодеструкції II (Б) для зразків з додаванням води зсувається у бік нижчих темпера-

тур (також за винятком зразка ОФК:ЛК=4:1, для якого спостерігається протилежний ефект).

Отже, аналіз термоокиснювальної деструкції епоксидних композицій на основі ЕД-20 і мультипротонних карбонової та мінеральної кислот показав, що модифікування ЕД-20 кислотами знижує термостійкість системи, причому при використанні ЛК це зниження значно більше у порівнянні з використанням ОФК.

Комбінований модифікатор за різного співвідношення ОФК і ЛК дає змогу зберегти термостійкість системи на досить високому рівні, при цьому покращується формування плівок (зокрема зменшується кількість пухирців). Виявлено покращення термостійкості системи з підвищенням вмісту ЛК у комбінованому модифікаторі. При цьому температура інтенсивного розкладу епоксидних композицій різного складу зростає в ряду: ЕД-20/ЛК < ЕД-20/ОФК < ЕД-20/ОФК/ЛК < ЕД-20.

Додавання води в системах підвищує температуру початку інтенсивних стадій розкладу епоксидних композицій але, порівняно з епоксидними системами, синтезованими без додавання води, у більшості випадків відповідна втрата маси на стадіях незначним чином збільшується. Це дає змогу використовувати спосіб введення карбонової кислоти в реакційну суміш у вигляді водного розчину без зниження термостійкості системи.

Література

1. Сорокин М.Ф., Шодэ А.Г., Германова Э.Л. // Лакокрасоч. матер. и их применение. – 1967. - №5. - С. 67-71.
2. Евтушенко Р.Т., Мошинский Л.Я., Белецкая Т.В. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. - 1974, **23**, № 6. - С. 1343-1349.
3. Николаев П.В., Исляйкин М.К. // Журн. общ. химии. - 2003. - **73**, Вып. 1. – С. 103-109.
4. Сорокин М.Ф., Кочнова З.А., Петрова Л.П., Мягко-

ва Н.К. // Лакокрасоч. матер. и их применение. - 1985. - № 2. - С. 20-25.

5. Сорокин М.Ф., Кочнова З.А., Николаев П.В., Финякин Л.Н., Чепикова И.К. // Лакокрасоч. матер. и их применение. – 1986. - № 6. - С. 10-12.
6. Николаев П.В., Дмитриева М.А. // Журн. орг. химии. – 1995. – **65**, Вып.1. – С. 116-120.
7. Николаев П.В., Николаева Е.П. // Журн. прикл. химии. - 2005. - **78**, Вып. 5. - С. 860-864.

8. Лобко С.В., Лисенков Е.А., Козак Н.В., Кленко В.В. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2012. – № 2. – С. 53-58.
// Фундаментальні проблеми водневої енергетики, 26-27 листопада 2010, м. Київ. – С. 74.
9. Лобко С.В., Козак Н.В., Нестеренко Г.М., Кленко В.В. // Новые методы получения и исследования полимеров.- К.: Наук. думка, 1978.-264 с.

Надійшла до редакції 7 вересня 2012 р.

Характер термоокислительной деструкции эпоксидных композиций с различным соотношением привитых минеральной и карбоновых мультипротонных кислот

Е.В. Лобко, С. А. Гаголкина, Н.В. Козак, Г. М. Нестеренко, В.В. Кленко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Исследовано влияние соотношения мультипротонных ортофосфорной и лимонной кислот на термостойкость эпоксидных композиций. Выявлено, что привитие индивидуальных кислот приводит к ухудшению термостойкости отвержденных композиций, тогда как комбинирование минеральной и карбоновой кислот заметно ослабляет этот эффект. Увеличение количества лимонной кислоты и соответствующее уменьшение количества ортофосфорной кислоты в комбинированном модификаторе ведет к повышению термостойкости систем.

Ключевые слова: эпоксидная композиция, минеральная и карбоновая мультипротонные кислоты, термоокислительная деструкция.

Character of thermooxidative degradation of epoxy compositions with various ratios of grafted multiprotons mineral and carboxylic acids

Е.В. Lobko, Z. O. Gagolkina, N.V. Kozak, G. M. Nesterenko, V.V. Klepko

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

The influence of the multiprotons phosphoric and citric acids ratio on the heat resistance of epoxy compositions was investigated. It was found, that the grafting of individual acids leads to decreasing of the thermal stability of the cured compositions. While combining mineral and carboxylic acids markedly reduces this effect. Increasing of the citric acid amount and corresponding reduction of phosphoric acid amount in combined modifier leads to increased thermal stability of the systems.

Keywords: epoxy composition, multiprotons mineral and carboxylic acids, thermooxidative degradation.