

А.А. Алмабекова, А.К. Кусаинова, О.А. Алмабеков
 Казахский Национальный медицинский университет имени С.Д. Асфендиярова,
 Алматинский технологический университет,
 кафедра химии, химической технологии и экологии

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ОГНЕСТОЙКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

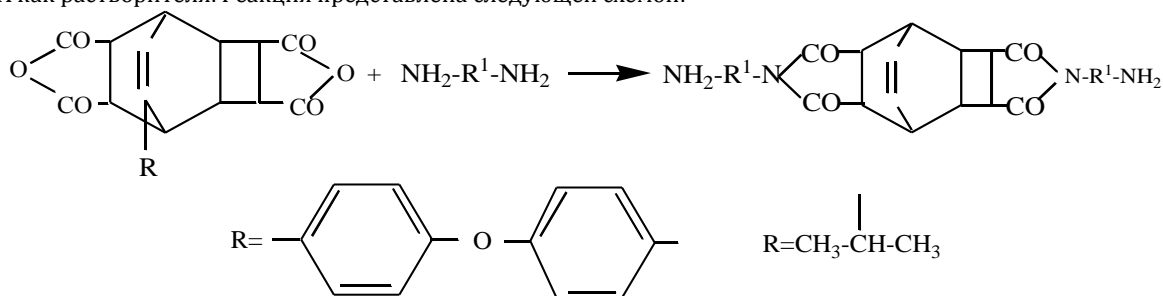
Внимание авторов данной статьи привлекли полиимиды на основе диангидридов арил - алициклических фторсодержащих полигетероциклов. Эти соединения обладают уникальными свойствами, такими как высокая термо - и огнестойкость, химическая стойкость, растворимость, что наряду с другими положительными характеристиками делает их незаменимыми в современной технике. С этой целью были разработаны композиционные материалы на основе фторсодержащих полиимидов арил - алициклического строения, найдены оптимальные условия получения эпокси соединений арил - алициклического строения в качестве отвердителей с использованием лигносульфоната, а также исследованы физико-химические, электрические и термические свойства синтезированного полиимида.

Ключевые слова: диангидриды, диамины, поликонденсация, эпокси соединения, полиимид, термопластичность, огнестойкость, вязкость.

Введение. В последние годы внимание исследователей привлекают галогенсодержащие гетероцепные полимеры ввиду того, что эти соединения обладают уникальными свойствами: высокой термо- и огнестойкостью, исключительной химической стойкостью, растворимостью, что наряду с другими положительными характеристиками делает их незаменимыми в современной технике. Исследованиями показано [1], что наиболее перспективными являются полиимиды на основе диангидридов арил-алициклических фторсодержащих полигетероциклов. Целью данной работы является разработка композиционных материалов на основе фторсодержащих полиимидов арил-алициклического строения.

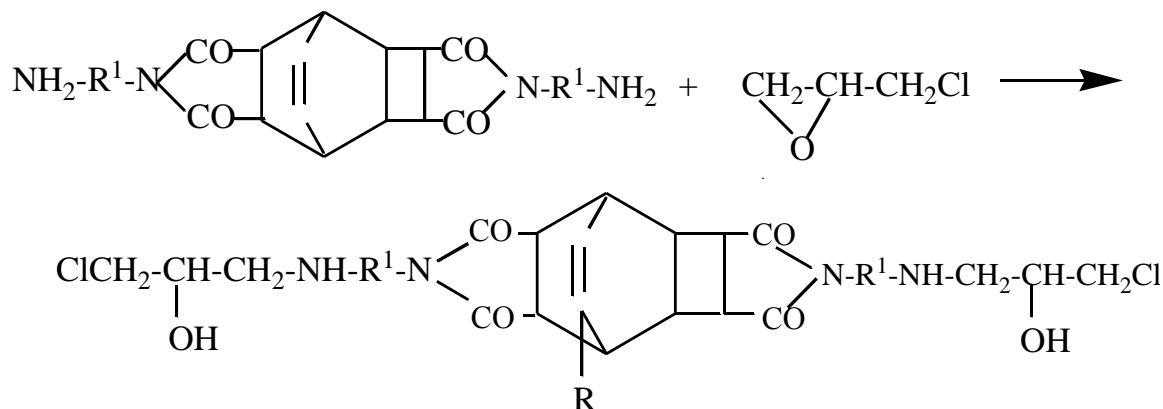
Материалы и методы.

Синтез диимидо диаминов фторсодержащих диангидридов осуществляли высокотемпературным одностадийным методом путем взаимодействия фторсодержащих диангидридов алициклического строения с диамином в среде ДМФА как растворителя. Реакция представлена следующей схемой:

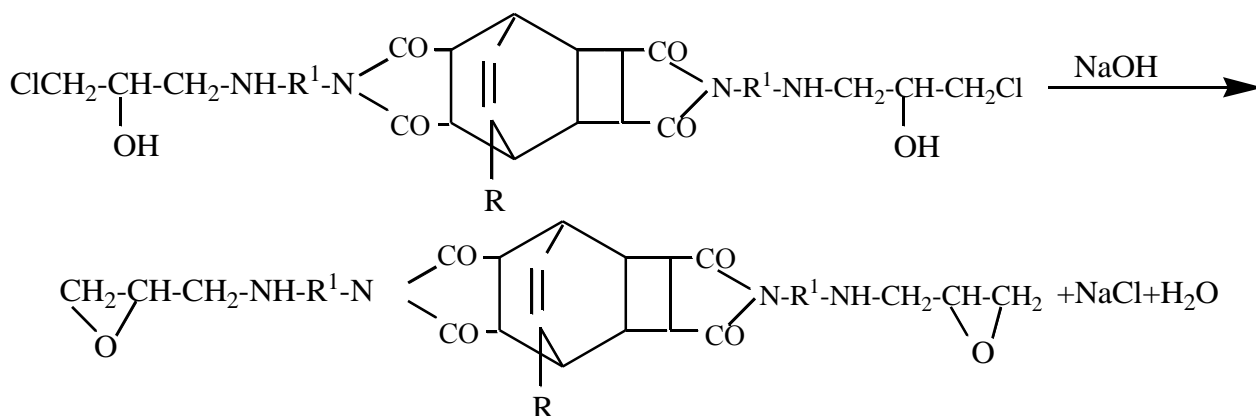


Были разработаны условия получения эпокси соединений арил-алициклического строения в качестве отвердителей с использованием лигносульфоната. Полученные продукты идентифицированы по данным элементного анализа и ИК- спектроскопии. На ИК- спектре имеются полосы поглощения в области 1720-1780 см⁻¹, характерные для имидного цикла, и полосы в области 1630 и 3450 см⁻¹, соответствующие деформационным валентным колебаниям NH- группы. Кроме того образование аминных групп и количественное их содержание было определено путем титрования.

При взаимодействии эпихлоргидрина с диимидо диамином получали дихлоргидрины следующего строения:



Процесс проводится при относительно низких температурах. На второй стадии синтеза дихлоргидрина подвергли дегидрохлорированию водным раствором щелочи по схеме:

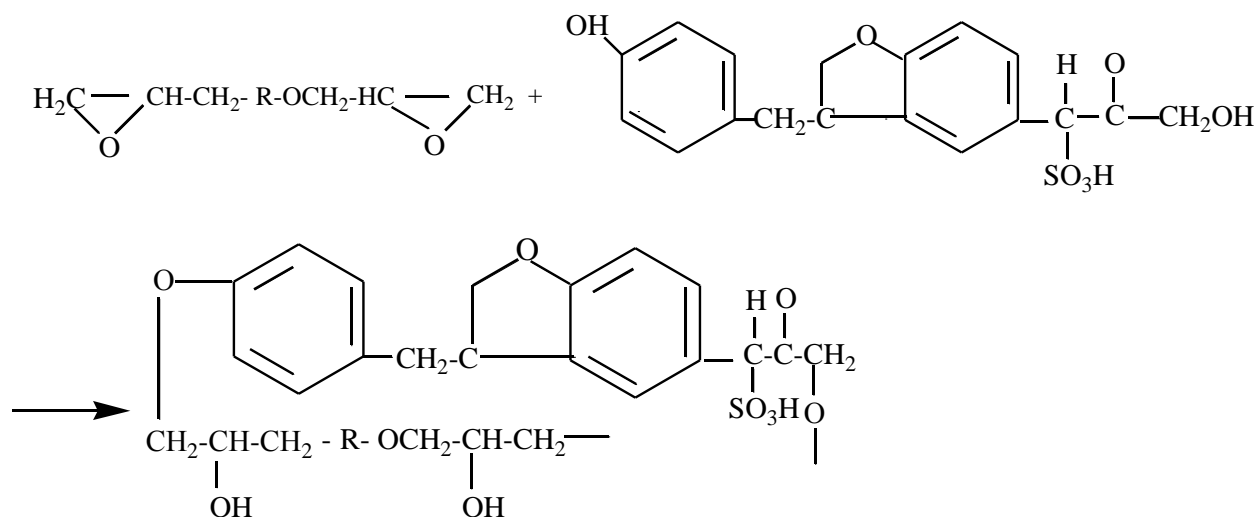


Постепенное введение щелочи необходимо так как конденсация ЭХГ с диамином является сильноэкзотермическим процессом [2]. Поэтому введение щелочи в большинстве случаев рекомендуется начинать при комнатной температуре, дальнейший разогрев реакционной массы происходит самопроизвольно.

Результаты. Строение синтезированных эпоксидных смол идентифицировали данными элементного анализа, ИК-спектроскопии, а также определением эпоксидных и аминных групп методом титрования.

Для получения эпоксисоединений с максимальным выходом были исследованы условия синтеза и подобраны оптимальные параметры процесса. Для получения эпоксиимидов с высоким выходом продукта и максимальным содержанием эпоксидных групп необходимым условием является выбор температуры. Исследование показало, что наиболее оптимальной температурой получения эпоксисоединений является 60°C, при которой образуются эпоксидные смолы с максимальным процентным содержанием эпоксидных групп.

Отверждение проводили по реакции взаимодействия эпоксидной смолы с лигносульфонатом:



Температура реакции зависит от строения аминного компонента. В случае содержания групп -CH₂- и -O- в составе диамина несколько снижает температуру реакции. Исследование влияния продолжительности реакции на образование эпоксидных групп показало, что этот параметр зависит как от структуры диангида, так и диамина. Из таблицы 1 видно, что на продолжительность реакции образования эпоксидных групп в эпоксисоединениях оказывает диамин. Присутствие в структуре мостиковых групп сокращают время протекания реакции.

Таблица 1 - Условия синтеза и характеристики эпоксиимидных олигомеров

Исходные вещества	Соот-ношение	T°C реакции	Продолжительность реакции	Содержание эпоксидных групп	
				Найдено,%	Вычислено,%
ДИДФОАИПБ:ЭХГ	1:20	60	6	10,20	10,80

Это показано данными элементного и функционального анализа, а также ИК-спектроскопии. Выход их составил 85-97%. Среди различных характеристик полимера большое значение имеет термическая устойчивость.

Исследование термической устойчивости синтезированных эпоксисоединений показало, что на кривой ТГА для всех соединений наблюдается три максимума. Например, для ЭДИДФОАБ эти максимумы соответствуют температурам - 95°, 260°, 475°. До 100° происходит выделение адсорбционной влаги и остаточного растворителя (до 3% от общего веса навески). А следующие максимумы указывают на поэтапный процесс термического разложения эпоксиимида, 260° - начальная стадия разложения и 475° - вторая стадия разложения с образованием низкомолекулярных соединений.

Как видно из таблиц 2, 3 продукты на основе аддукта бензола превосходят по термостойкости продуктов на основе изопропильного и хлорбензольного аддуктов [3].

Таблица 2 - Результаты динамического термогравиметрического анализа эпоксидных смол

Название эпоксидных смол	Потеря массы,% при температурах						
	200	300	400	500	600	700	800
ЭДИДФОАБ	-	3	15	38	62	75	87
ЭДИДФОАИПБ	-	5	18	40	68	80	90

Таблица 3 - Характеристика композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров из материала шинного корда

Характеристики	Промышленные эпоксидимиды ПМДИ	Предлагаемые эпоксидимиды			
		на основе АБ		На основе АФБ	
		ЭДИДФМ	ЭДИДФО	ЭДИДФМ	ЭДИДФО
Содержание связующего,%	30	30	30	30	30
Предел прочности, кгс/см ² при изгибе	4600	5200	5100	5350	5400
При растяжении	4300	4650	4560	4780	4760
Ударная вязкость	380	420	410	440	460
Термостойкость, °С	350	320/340	330/350	240/260	250/270
Термопластичность	Не разм	100	120	80	90

Обсуждение и заключение. Испытание отвержденных образцов на химическую стойкость при комнатной температуре показало, что они устойчивы к действию щелочей, кислот, воды и различных растворителей в течение 30 суток. Так потеря массы возрастает в ряду диангидридов, входящих в состав эпоксидных олигомеров: АБ>АМПБ. В щелочной среде эпоксидимиды несколько устойчивее по сравнению с растворами серной кислоты, т.к. в последнем протекает частичная деструкция по имидному циклу. Продукты отверждения более стойки к воде и органическим растворителям и менее к кислотам.

Эпоксидные олигомеры имеют низкую огнестойкость. В то же время необходимость использования их в жестких условиях эксплуатации предъявляет повышенные требования к горючести эпоксидных олигомеров.

Для оценки горючести полимеров использован метод кислородного индекса (КИ) [4]. По физическому смыслу кислородного индекса - это минимальное содержание кислорода в воздухе, при котором еще наблюдается устойчивое диффузионное горение. Он может быть выражен в других относительных единицах - в моль, массовых и объемных долях и в процентах.

Таблица 4 - Потеря массы отвержденных в растворах кислот, щелочей и органических растворителях (Т-20°С τ-30 сут., отвердитель - ДАДФМ)

Эпоксидимид	Потери массы в р-рах,%			Потери массы в р-рах, %		
	H ₂ O	10% NaOH	10% H ₂ SO ₄	бензол	ДМФА	Гексан
ЭДИДФОАБ	5,80	9,30	13,90	3,20	4,80	1,90
ЭДИДФОАИПБ	5,40	10,80	16,30	4,20	5,80	2,50

Как видно из таблицы 4 КИ исследуемых соединений ЭДИДФОАБ и ЭДИДФОАИПБ не превышает 21 %. Таким образом, практически они на воздухе должны легко воспламеняться и гореть. Предпочтение для разрешения проблемы огнестойкости отдается галоидной модификации эпоксидного олигомера.

Выводы.

1. Разработан способ получения композиционных материалов на основе диангидридов арил - алициклических фторсодержащих полигетероциклов.
2. Синтезированы на основе диангидридов арил-алициклических фторсодержащих полигетероциклов и различных диаминов. Изучена реакция взаимодействия диангидридов арил-алициклических фторсодержащих полигетероциклов с аминами ароматического ряда, подобраны оптимальные условия реакции циклизации ПАК в полиимид.
4. Отверждение полимера на основе диангидридов арил-алициклических фторсодержащих полигетероциклов проводили лигносульфонатом.
5. Исследованы физико - механические свойства полученных соединений. Показано, что на основе этих полимеров и лигносульфоната можно получить стекло-углепласты, изоляционные покрытия, в качестве добавок битумов, в разработке строительных материалов, компаундов, герметизирующих составов, ремонтных материалов, клеев с повышенной эластичностью, адгезией и ударной вязкостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Б.А. Жубанов, В.А. Кравцова, О.А. Алмабеков, К.Х. Бекмагамбетова. Галогенсодержащие полиимиды. – Алматы: ЭВЕРО, 2004. - 224с.
- 2 Б.А. Жубанов., О.А. Алмабеков., Н.Ю. Шпильман. Синтез и исследование мономеров и полимеров. - 1983. – Т. 68. - С. 59-72.
- 3 Б.А. Жубанов, И.А. Архипова, А.А. Алмабекова. Новые термостойкие гетероциклические полимеры. - Алма-Ата: Наука, 1979. – 252 с.
- 4 Б.А. Жубанов, А.А. Алмабекова, М. Нурсултанов, О.А Алмабеков, Р.К Ибрашева, А.К. Кусаинова. Закономерности синтеза полиимидов на основе диангидридов бутантетракарбоновых кислот // Материалы Международного симпозиума «Современные проблемы высшего образования и науки в области химии и химической инженерии». - Алматы: 2013. - С. 72-74.

А.Ә. Алмабекова, Ә.Қ. Құсайынова, О.Ә. Алмабеков

*С.Ж. Асфендияров атындағы Қазақ Ұлттық медицина университеті,
биохимия кафедрасы*

Алматы технология университеті,

химия, химиялық технология және экология кафедрасы

ОТҚА ТӨЗІМДІ КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ ЖАҢА МАТЕРИАЛДЫ ҚҰРАСТЫРУ

Түйін: Берілген мақалада авторлардың назарында полиимидтер, құрамында арил – алициклды фторы бар полигетероциклдар. Бұл заттардың жоғары температураларға төзімділігі, химиялық тұрақтылығы, ерігіштік қасиеттері және де басқада сипаттамалары, оның заманауи техникада өзінің ерекше орны бар екенін көрсетеді. Осы мақсатпен авторлар жаңа композициялық материалдарды құрамында арил – алициклды фторы бар полигетероциклды полиимидтерді ұсынып отыр. Зерттеу нәтижесінде табылған арил – алициклды эпоксиқосылыстар алынуының оптималды жағдайлары, қатырғыш ретінде лигносульфонатты қолданған және алынған полиимидтың физикалық, химиялық, электрлік және термиялық қасиеттері зерттелген.

Түйінді сөздер: диангидридтер, диаминдер, поликонденсация, эпоксиқосылыстар, полиимидтер, термоилгіштігі, жоғары температураларға төзімділігі, тұтқырлығы.

A.A. Almabekova, A.K. Kusainova, O.A. Almabekov

Asfendiyarov Kazakh National medical university,

Department of Chemistry

Almaty Technological University

Department of Chemistry, Chemical Engineering and Ecology

DEVELOPMENT OF NEW FIRE-RESISTANT COMPOSITE MATERIALS

Resume: Attention of the authors of this article attracted polyimides based on the dianhydrides of aryl-alicyclic fluorine-containing polyheterocycles. These compounds have unique properties, such as high thermal and fire resistance, chemical resistance, solubility, which along with other positive characteristics makes them indispensable in modern technology. For this purpose, composite materials based on fluorine-containing aryl-alicyclic polyimides have been developed, optimal conditions for obtaining epoxy compounds of aryl-alicyclic structure as hardeners using lignosulfonate have been found, and the physicochemical, electrical and thermal properties of synthesized polyimide have been studied.

Keywords: dianhydrides, diamines, polycondensation, epoxy compounds, polyimide, thermoplasticity, fire resistance, viscosity.