

## НОВОЕ ЭПОКСИДНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ НА БАЗЕ СЛОЖНОГО ЭФИРА: СИНТЕЗ И ВЛИЯНИЕ НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИАМИННЫХ КОМПОЗИЦИЙ

© А. П. Рахматуллина, Н. С. Сатбаева, Е. Н. Черезова, А. С. Изергина

Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68  
E-mail: rah-al@yandex.ru

Поступила в Редакцию 4 сентября 2018 г.

После доработки 27 сентября 2019 г.

Принята к публикации 27 сентября 2019 г.

*С использованием этилхлоргидрина проведено эпоксидирование бис-2-гидроксиэтилтерефталата, полученного из отходов полиэтилентерефталата. Методами ИК-спектроскопии, химического анализа функциональных групп установлены состав и структура синтезированного олигомера. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что процесс отверждения эпоксиаминной композиции, включающей эпоксидно-диановую смолу ЭД-20 и синтезированный олигомер в массовом соотношении 85:15, начинается при более низкой температуре, чем композиции, включающей только ЭД-20. Выявлено, что энтальпия процесса отверждения модифицированной композиции в начальный момент времени отверждения понижается. Модификатор практически не оказывает влияния на жизнеспособность отверждаемых композиций и количество образующейся гель-фракции в отвержденном эпоксиолимере. Эластичность модифицированного полимера возрастает без изменения прочности клеевого соединения А1–А1.*

Ключевые слова: бис-2-гидроксиэтилтерефталат; эпоксидирование; эпоксидное связующее; эпоксиаминная композиция

DOI: 10.31857/S0044461820020048

В настоящее время большое внимание уделяется рециклингу отработанных полимерных изделий. Рециклинг позволяет получить сырье для производства лаков, клеев, а также ценные органические продукты для дальнейшего синтеза. Привлекательность данного направления заключается в том, что с помощью продуктов рециклинга можно легко осуществлять химическое модифицирование структуры широко применяемых полимеров и варьирование свойств полимерных композиционных материалов (ПКМ). Подход к химическому модифицированию структуры полимеров базируется на совместном использовании реакционноспособных олигомеров различающегося строения с различной молекулярной массой. В значительной степени он актуален для эпоксидных полимеров, при синтезе которых активно используют смеси эпоксидных олигомеров, что позволяет регулировать процесс отверждения и свойства ПКМ [1–3].

Эпоксидные олигомеры могут быть получены на основе продуктов деструкции отработанных полимеров, имеющих концевые гидроксильные группы, по реакции с этилхлоргидрином.\*

Целью работы являлся синтез эпоксидированного олигомера на базе деструктата полиэтилентерефталата (ПЭТ) и изучение его влияния на процесс отверждения эпоксидного полимера.

### Экспериментальная часть

*Синтез эпоксидного связующего на базе сложного эфира.* Деструкция полиэтилентерефталата проведена до стадии получения бис-2-гидроксиэтилтерефталата (БГЭТФ) по методике [4]. Выделенный продукт

\* Григорьев А. П., Федотова О. Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс: В двух частях. Ч. II. Поликонденсационные и химически модифицированные пластические массы: М.: Высш. шк., 1977. С. 69–72.

представлял собой белый порошок с температурой плавления  $T_{пл} = 106\text{--}108^\circ\text{C}$  (температуру плавления определяли капиллярным методом) и гидроксильным числом 436 мг КОН/г, что совпадает с литературными данными [5].

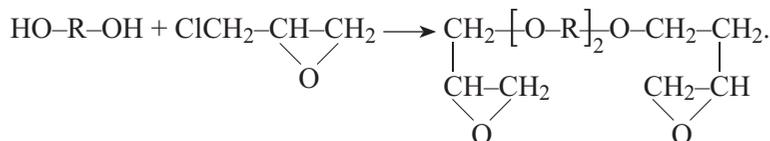
Для эпоксидирования БГТЭФ использован эпихлоргидрин (ГОСТ 12844–74): плотность —  $1.18\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ , массовая доля эпихлоргидрина — 99.8%, температура кипения —  $116^\circ\text{C}$ .

Для синтеза эпоксидного связующего бис-2-гидроксиэтилтерефталат и эпихлоргидрин предварительно нагревали в колбе до  $70^\circ\text{C}$  при перемешивании до получения раствора. После этого прикапывали 10%-ный водный раствор гидроксида натрия (60% от общего количества), реакционную смесь перемешивали в течение 45 мин при  $70^\circ\text{C}$ . Затем прикапывали вторую порцию раствора NaOH (30% от общего количества) и продолжали нагрев еще 30 мин при  $80^\circ\text{C}$ . Далее прикапывали третью порцию 10%-ного раствора щелочи (10% от общего количества), повышали температуру до  $95^\circ\text{C}$  и грели реакционную массу еще 1 ч. Полученный смолообразный продукт извлекали из колбы, промывали несколько раз дистиллированной теплой водой до нейтральной реакции промывных вод. Для удаления остаточной влаги продукт высушивали в вакууме 20 мм рт. ст. в течение 7 ч. Выход эпоксидного олигомера составил 76%.

*Базовые ингредиенты, использованные для получения эпоксидного полимера.* Эпоксидно-диановая смола ЭД-20 (ГОСТ 10587–84): эпоксидное число — 20.2%, молекулярная масса —  $470\text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ , плотность —  $1.19\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ .

Отвердитель для эпоксидных смол аминифенол АФ-2: динамическая вязкость при  $50^\circ\text{C}$  не более  $1.5\text{ Па}\cdot\text{с}$ , массовая доля титруемого азота — 15.66%.

Отвердитель полиаминоалкилфенол (ПАФ) синтезирован по методике [6] при мольном соотношении реагентов фенол:этилендиамин:параформ = 1:2:2 при  $45^\circ\text{C}$ , время реакции — 3 ч. Массовая доля титруемого азота — 15.72%, динамическая вязкость при  $50^\circ\text{C}$  не более  $240\text{ мПа}\cdot\text{с}$ .



Полученный продукт представляет собой вязкую светло-желтую массу с количеством эпоксидного кислорода 3.5% (эпоксидное число = 9.4%). Молекулярная масса ЭОМ, рассчитанная по количеству гидроксильных групп, составляет  $914\text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Исходя из этого, можно говорить о среднем числе звеньев в олигомере  $n = 2$ .

*Методы исследования.* Анализ структуры синтезированного эпоксидного олигомера проводили методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием. Использовали спектрометр Nicolet iS10 корпорации Thermo Fisher Scientific (США), оснащенный приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с кристаллом из ZnSe.

Эпоксидное число синтезированного эпоксидного олигомера (ЭОМ) и гидроксильное число определяли по известным методикам.\*

Для фиксирования тепловых эффектов при отверждении композиций использовали дифференциально-сканирующий калориметр марки DSC 1 STAR System фирмы Mettler Toledo (США), скорость нагрева образца составляла  $10\text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$ .

Время желатинизации, определяющей жизнеспособность отверждаемой эпоксидной композиции, определяли методом пенетрации на приборе Вика.

Гель-золь анализ проводили экстракцией полимерных пленок (по истечении 7 сут после их приготовления) горячим ацетоном в течение 6 ч в аппарате Сокслета. Пленки полимера готовили путем отверждения на подложке из фольги при комнатной температуре.

Эластичность пленки при изгибе определяли по ГОСТ 6806–73,\*\* выражали минимальным диаметром стержня (мм), при изгибании вокруг которого на  $180^\circ$  пленка сохраняет свою целостность, не растрескивается и не отслаивается.

## Обсуждение результатов

Эпоксидирование выделенного при деструкции ПЭТ бис-2-гидроксиэтилтерефталата проводили в 10-кратном избытке эпихлоргидрина в щелочной среде. Такой избыток эпихлоргидрина обусловлен тем, что он выступал в качестве растворителя БГЭТФ. Мольное соотношение БГЭТФ:NaOH составляло 1:2, что соответствует стехиометрическому соотношению функциональных групп. Реакция шла по схеме [5]

\* Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. Н. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / Под ред. А. Ф. Николаева. Л.: Химия, 1972. С. 125, 137.

\*\* ГОСТ 6806–73. Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности пленки при изгибе. М.: Госкомстат, 1988. 7 с.

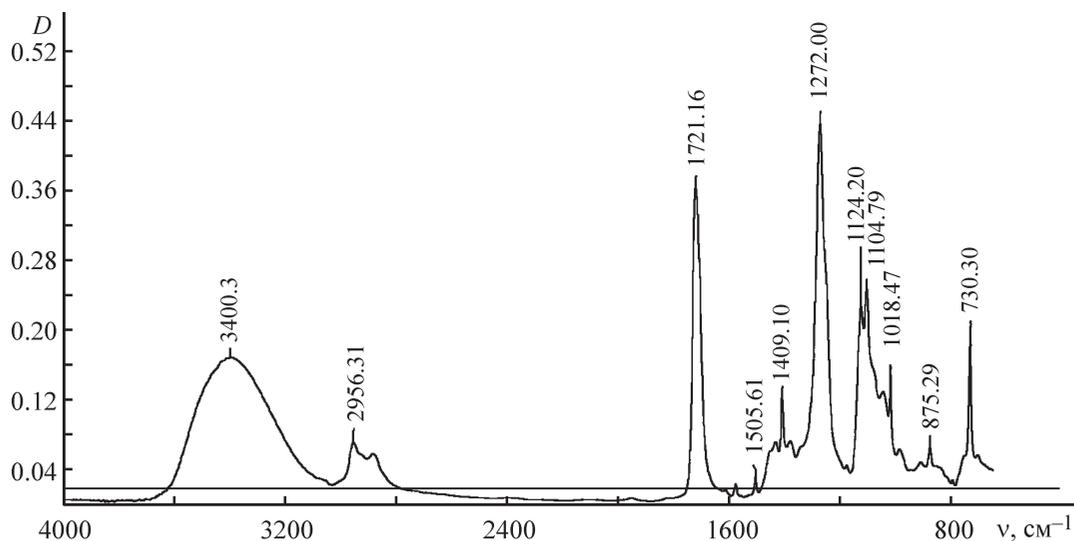


Рис. 1. ИК-спектр синтезированной эпоксидной смолы ЭОМ.

На ИК-спектре (рис. 1) синтезированного эпоксидного олигомера фиксировали полосы поглощения, характерные [7] для валентных колебаний эпоксидных групп в области 1272 и 875  $\text{см}^{-1}$ , полосы поглощения в области валентных колебаний карбонильной группы  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1721  $\text{см}^{-1}$ , а также характеристические колебания гидроксильной группы  $\nu(\text{OH})$  в области 3400  $\text{см}^{-1}$ .

Синтезированная смола была использована для модификации эпоксидно-дианового полимера на основе ЭД-20 и аминафенольного отвердителя. Для изучения термодинамических характеристик отверждения композиций использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Интервал варьирования соотношения смол ЭД-20:ЭОМ представлен в табл. 1. В каждом опыте рассчитывали количество отверждающего агента, необходимое для полного взаимодействия с эпоксидными группами.

Характеристиками реакционной способности компонентов отверждаемых композиций являются тепловой эффект ( $\Delta H$ ), температура начала активного отверждения ( $T_0$ ), температура конца активного отверждения ( $T_K$ ), температура максимума пика ( $T_M$ ), высота пика [8].

Анализ ДСК-диаграмм показал, что процесс отверждения эпоксиаминной композиции, включающей наряду с ЭД-20 ЭОМ, начинается при более низкой температуре ( $T_0$ ), чем базовой композиции (табл. 2). Это свидетельствует о более высокой реакционной способности синтезированной смолы в сравнении с ЭД-20, при этом энтальпия процесса в начальный момент времени изменяется незначительно (табл. 2). Введение ЭОМ мало сказывается на температуре конца экзотермического пика ( $T_K$ ), но энтальпия процесса понижается (табл. 2).

Таблица 1

Состав эпоксидных композиций

№ композиции	Эпоксидный олигомер, мас. ч.		Отвердитель, мас. ч.	
	ЭД-20	ЭОМ	АФ-2	ПАФ
1	100	—	30	—
2	95	5	29.5	—
3	90	10	29	—
4	85	15	28	—
5	100	—	—	30
6	95	5	—	29.5
7	90	10	—	29
8	85	15	—	28

**Таблица 2**  
Термодинамические характеристики отверждения эпоксиаминных композиций

Характеристика	Состав композиции, соотношение, мас. ч.			
	ЭД-20:АФ-2 = 100:30	ЭД-20:ПАФ = 100:30	ЭД-20:ЭОМ:АФ-2 = 85:15:28	ЭД-20:ЭОМ:ПАФ = 85:15:28
В начальный момент времени				
$\Delta H$ , Дж·г <sup>-1</sup>	315.27	330.96	310.88	282.98
$T_0$ , °C	45.80	42.36	43.72	39.15
$T_m$ , °C	83.85	84.41	81.68	81.73
$T_k$ , °C	121.60	140.66	118.72	141.68
Высота пика, мВт	7.30	8.21	7.07	6.84
Через 130 мин				
$\Delta H$ , Дж·г <sup>-1</sup>	122.55	133.01	91.67	78.87
$T_0$ , °C	39.13	40.88	34.22	38.11
$T_m$ , °C	89.65	90.60	87.85	94.33
$T_k$ , °C	133.50	139.02	137.91	141.37
Высота пика, мВт	1.71	2.48	2.11	1.57
Через 72 ч				
$\Delta H$ , Дж·г <sup>-1</sup>	21.74	42.94	18.41	20.65
$T_0$ , °C	67.22	64.23	63.94	66.02
$T_m$ , °C	101.30	102.47	104.61	105.46
$T_k$ , °C	131.30	138.29	138.39	138.46
Высота пика, мВт	0.48	0.77	0.35	0.46

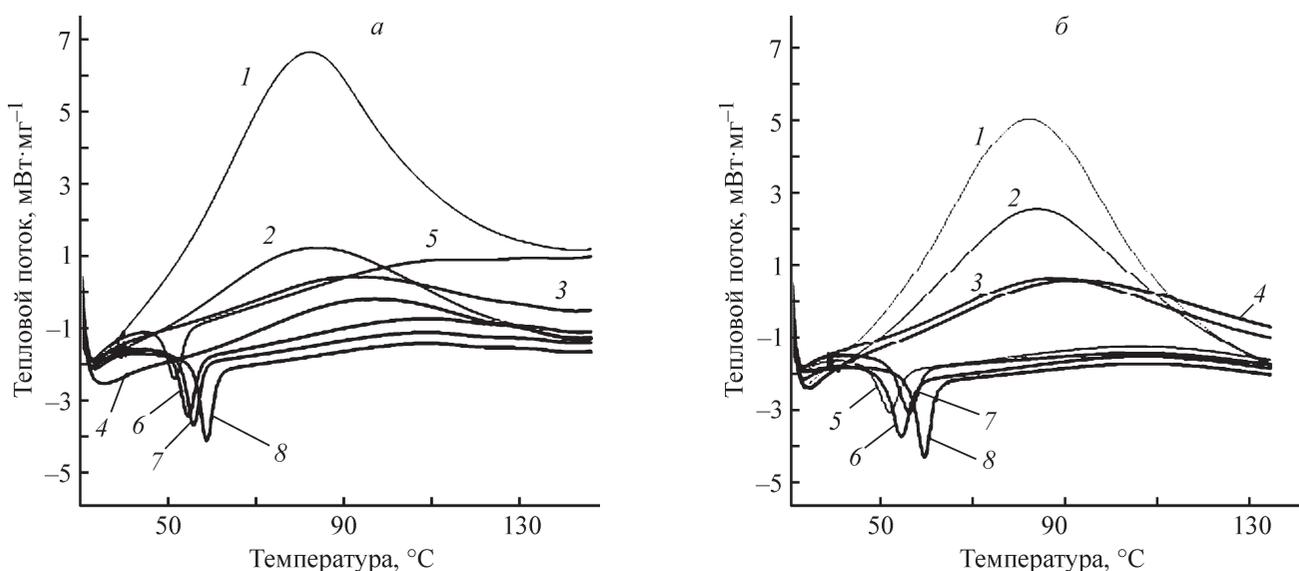


Рис. 2. Экспериментальные кривые дифференциальной сканирующей калориметрии эпоксидных композиций (соотношение ЭД-20:ЭОМ = 85:15), отверждаемых полиаминоалкилфенолом (а) и аминофенолом АФ-2 (б), полученные через различные промежутки времени после смешивания: 1 — 5 мин, 2 — 45 мин, 3 — 90 мин, 4 — 130 мин, 5 — 1 сут, 6 — 2 сут, 7 — 3 сут, 8 — 7 сут.

Таблица 3

Влияние количества опытной эпоксидной смолы ЭОМ и типа отвердителя на содержание гель-фракции (образцы испытаны по истечении 7 сут после приготовления композиций), эластичность при изгибе и адгезионную прочность клеевого соединения А1–А1 при отрыве

№ композиции*	Содержание гель-фракции, мас%	Напряжение разрушения, МПа	Минимальный радиус стресса при изгибе, мм
1	96.1	12.7	20
2	97.4	13.4	20
3	97.8	12.4	15
4	96.1	11.6	15
5	99.4	16.6	20
6	99.5	15.9	15
7	99.5	15.9	10
8	97.4	15.3	10

\* Составы соответствуют нумерации в табл. 1.

По прошествии 1 сут после смешивания компонентов на ДСК-кривых образцов проявился пик, соответствующий температуре стеклования ( $T_{ст}$ ) (рис. 2). Это свидетельствует о формировании пространственной решетки.

Модификатор ЭОМ практически не оказывает влияния на жизнеспособность отверждаемых композиций (рис. 3) и количество образующейся гель-фракции в отвержденном эпоксиполимере (табл. 3). Зафиксирована лишь более высокая отверждающая активность ПАФ в сравнении с АФ-2.

Наличие в ЭОМ подвижных эфирных связей позволяло предположить, что модифицированный полимер будет более эластичным. Результаты измерения прочности при изгибе, характеризующие эластич-

ность материала, показали, что замена 10–15 мас. ч. ЭД-20 на ЭОМ позволяет повысить эластичность пленок на 25% в случае отверждения АФ-2. При использовании отвердителя ПАФ эта величина повышается на 50% (табл. 3).

Напряжение разрушения клеевого соединения А1–А1 при отрыве при введении модификатора изменяется в пределах ошибки.

### Выводы

Процесс отверждения эпоксиаминной композиции, включающей наряду с ЭД-20 эпоксидированный сложноэфирный олигомер, полученный на базе деструктата полиэтилентерефталата с использованием эпихлоргидрина, начинается при более низкой температуре, чем композиции, включающей только ЭД-20, но при этом энтальпия процесса в начальный момент времени отверждения понижается.

Модификатор практически не влияет на жизнеспособность отверждаемых композиций и количество образующейся гель-фракции в отвержденном эпоксиполимере. Эластичность модифицированного эпоксиаминного полимера возрастает без изменения прочности клеевого соединения А1–А1.

Таким образом, эпоксидированный сложноэфирный олигомер на базе деструктата полиэтилентерефталата может быть эффективно использован в качестве модификатора при получении эпоксидных полимеров клеевого назначения, получаемых без подвода тепла, и обеспечивает повышение эластичности полимера без ухудшения адгезионных показателей.

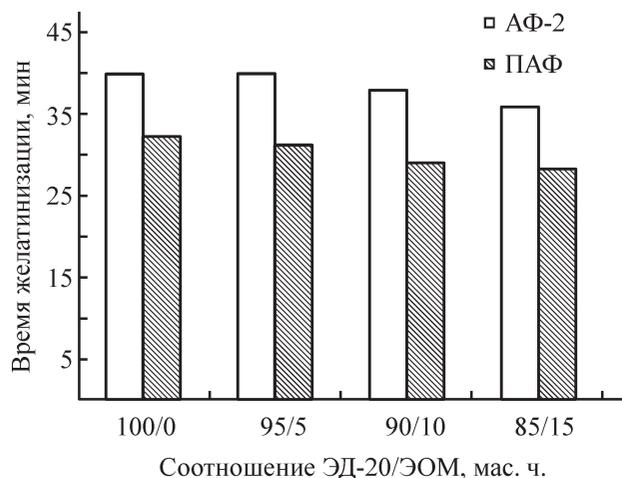


Рис. 3. Время желатинизации (жизнеспособности) эпоксиаминных композиций при комнатной температуре (количество отвердителя указано в табл. 1).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

*Рахматуллина Алевтина Петровна*, д.т.н., с.н.с., профессор кафедры технологии синтетического каучука Казанского национального исследовательского технологического университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1417-8964>

*Черезова Елена Николаевна*, д.х.н., проф., профессор кафедры технологии синтетического каучука Казанского национального исследовательского технологического университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6743-1097>

*Сатбаева Назигуль Сатбайкызы*, аспирант кафедры технологии синтетического каучука Казанского национального исследовательского технологического университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6352-8051>

*Изергина Айгуль Сергеевна*, студентка кафедры технологии синтетического каучука Казанского национального исследовательского технологического университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0212-8721>

### Список литературы

- [1] *Gotlib E., Cherezova E., Miloslavski D., Medvedeva K., Sadykova D.* Epoxyurethane foams // Scientific Israel — Technological Advantages. 2017. V. 19. N 1. P. 43–55.
- [2] *Хозин В. Г.* Усиление эпоксидных полимеров. Казань: ПИК «Дом печати», 2004. С. 54–70.
- [3] *Ситников П. А., Рябков Ю. И., Белых А. Г., Васенева И. Н., Кучин А. В.* Физико-химические закономерности создания новых гибридных эпоксиполимерных нанокомпозитов с повышенными прочностными характеристиками // Изв. Коми науч. центра УрО РАН. 2016. № 1 (25). С. 18–22.
- [4] *Сатбаева Н. С., Богачева Т. М., Рахматуллина А. П., Яруллин Р. С.* Получение бис-2-гидроксиэтилтерефталата из отходов полиэтилентерефталата // Бутлеровские сообщ. 2015. Т. 43. № 7. С. 24–28.
- [5] *Macijauskas G., Jancauskaitė V.* Epoxy resin and polyurethane compositions from glycolized poly(ethylene terephthalate) wastes // Mater. Sci. (Medziagotyra). 2013. V. 19. N 3. P. 283–290. <https://doi.org/10.5755/j01.ms.19.3.5237>
- [6] *Медведева К. А., Черезова Е. Н.* Новые отверждающие системы для эпоксидно-диановых олигомеров // Клеи. Герметики. Технологии. 2014. № 10. С. 21–23.
- [7] *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Пентина. М.: ИЛ, 2000. С. 3–59.
- [8] *Калгин А. В., Кудрин А. М.* Определение термодинамических характеристик процесса отверждения новых эпоксидных связующих методом дифференциальной сканирующей калориметрии // Вестн. Воронеж. гос. техн. ун-та. 2012. Т. 8. № 6. С. 67–69.