

UOT 678.674.742. 22.13.01+678.043

TRİQLİSİDİL OLİQEÖFİRİ VƏ ED-20 QATRANI ƏSASINDA HİBRİDLƏŞMİŞ FƏPOKSİD KOMPOZİSİYALARININ ALINMASI VƏ TƏDQIQI

¹A.M. Mustafayev, ¹R.İ. İsmayılova, ¹N.Y. İsenko,
²F.X. Şahəldiyev, ¹E.A. Ramazanov, ¹B.Ə. Məmmədov

¹AMEA Polimer Materialları İnstitutu, Sumqayıt şəh.
AZ 5004, Sumqayıt ş., Səməd Vurğun küç., 124; e-mail: agamustafayev@mail.ru
²Sumqayıt Dövlət Universiteti
AZ 5008, Sumqayıt ş., 43-cü məhəllə

Triqlisidil oliqoefiri və ED-20 epoksi qatranı qarışıqlarından nüfuzetmə polimer tor növünə malik hibridləşmiş kompozisiyalar alınmış, onların fiziki-mexaniki və elektrik xassələri tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, hibrid kompozisiyaların sıxlığı, tor sıxlığı, fiziki-mexaniki xassələri, ayırı-ayrılıqda triqlisid oliqoefirinin və ED-20 qatranının eyni şəraitdə bərkidilməsindən alınan materialların analoji xassələrindən nəzərə cərpacaq dərəcədə yüksəkdir. Göstərilmişdir ki, ilkin komponentlərin nisbətini tənzim etmək yolu ilə bu hibrid kompozisiyaların bərkidilməsindən alınan materialların əsas istisna göstəricilərini məqsədyönlü dəyişmək mümkündür.

Açar sözlər: epoksi qatranı, propantriol, 3-xlor-1,2-epoksiopropan, polioksiklorpropilentiropoksi, polietilenpoliamin, kompozisiya, dielektrik, qarışıqlı nüfuzetmə polimer toru, bərkimə

DOI: <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2018-4-544-549>

GİRİŞ

Müxtəlif aminlərin iştirakı ilə bərkidilən epoksi qatranları, onların funksional monomerlər və oliqomerlərlə modifikasiya üsulları, özündə eyni vaxtda həlledici və modifikator xassələrini cəmləşdirən yeni bərkidicilərin işlənilib hazırlanması tədqiqatların diqqət mərkəzindədir. Bu sahədə aparılan tədqiqatların sonrakı inkişafının perspektivli istiqamətlərindən biri, klassik epoksi torundan qarışıqlı nüfuzetmə polimer tor növünə (QNT) və yarım qarışıqlı nüfuzetmə polimer tor növünə (YQNT) yəni hibrid matrisli quruluşa keçməkdir [1,2].

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Baza qatranı kimi tərkibində molekül kütləsi 400 və epoksi ədədi 21.6% olan ED-20 qatranından və bərkidici kimi PEPA-dan istifadə edilmişdir. Mərhələli polikondensasiya yolu ilə [3,4] sayılı işdə verilmiş metodla 3-xlor-1,2-epoksiopropan propantriolla qarışıqlı təsirdən sintez olunmuş triqlisidil oliqoefiri (TQO) 18-19% epoksi ədədində

Hibrid matrisli kompozisiyalar, danılmaz üstünlüklərə malikdir, lakin məlumdur ki, modifikatorlara da xüsusi tələblər irəli sürülür. Belə ki, onlar əsas (baza) qatranla uyushmalı, mümkün qədər aşağı özlülüyə malik olmalı, ənənəvi bərkidicilərlə bərkimə reaksiyalarında iştirak edən güclü funksional qruplara malik olmalıdır. Təqdim olunan işin məqsədi TQO və ED-20 qatranı əsasında bərkidilmiş hibrid kompozisiyaların alınması və onların bir sıra fiziki-kimyəvi xassələrini kompozisiyanın tərkibindən asılılığının dinamikasının öyrənilməsidir.

malikdir və 19% xlor saxlayır. Hesablanmış miqdar ED-20 və TQO-nun su hamamında (323-333 K) tamamilə homogen sistem alınana qədər intensiv qarışdırılması, sonra isə sistemə PEPA bərkidicisinin daxil edilməsi ilə kompozisiya hazırlanmışdır. Komponentlərin tamamilə həll olmasından sonra kompozisiyanı vakuum altında qazsızlaşdırılmış və sınaq

nümunələri üçün lazım olan floroplast qəliblərə tökülmüşdür. Otaq temperaturunda 24 saat saxlandıqdan sonra kompozisiya 323 və 353 K-də 6 saat, sonra isə 393 K-də 12 saat müddətində mərhələli bərkidilmişdir. Kompozisiyanın bərkimə dərəcəsini Soxhlet aparatında xırdalanmış nümunələrin asetonla 8 saat müddətində ekstraksiyası ilə təyin edilmişdir. Bərkimə kompozisiyaların sıxlığı isə 20°C-də distillə suyunda silindrik nümunələri Vestfal-Mor tərzində hidrostatik çəkməklə müəyyən edilmişdir. Teplofiziki və teplomexaniki ölçmələri nümunələrin dövrü olaraq yüklənməsi ilə

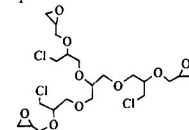
diametri 8 mm və hündürlüyü 10 mm 6 kq yük altında olan nümunələrdə 1.2°/q, sabit sürətlə temperatur artırılması rejimində Qeplerin modernləşdirilmiş konsistometridə aparılmışdır. Fiziki-mexaniki sınaqlar isə otaq temperaturunda mövcud standartların tələblərinə cavab verən laboratoriya sınaq maşınlarında həyata keçirilmişdir.

Dielektrik ölçmələr alüminium (folqa) elektrodlarla sürülmüş (çəkilməmiş) disk nümunələrində üqelektrudlu sxemə əsasən E-6-13 teraommetrdə və 1KHz tezlikdə rəqəmsal tutum ölçü cihazında aparılmışdır.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Eyni zamanda modifikasiya və bərkimədə iştirak edən bəzi funksional qruplar arasında konformasiyalı çevik fraqmentlərin kifayət edəcək məsafədə olmasının mümkünlüyü əsas şərtlərdən biridir. Komponentlərin termodinamik uyushması baza qatranı və modifikatorun miqdarı ilə müqayisə edilə biləcək qarışıq kompozisiyalara keçməyə imkan yaradır ki, bu da formalaşan QNT quruluşu parametrlərinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir etməyə, hibrid əlaqələndiricisinin fiziki-kimyəvi, mexaniki və fiziki teplofiziki

xassələrinin geniş intervalda dəyişdirilməsinə imkan verir. Göstərilən tələblərə isə, üçflüorlu boron (BF₃) iştirakı ilə propantriolla 3-xlor-1,2-epoksiopropanla qarışıqlı təsirdən alınan və zəncirin sonunda triepoksiid tsikli olan polioksiklorpropilentiropoksiid oliqoefiri (TQO) tamamilə cavab verir. Aşağıda göstərilən quruluşa malik oliqoefirin preparativ sintezi və prosesin kinetik qanunauyğunluqları ədəbiyyatda [3] sayılı işdə verilmişdir.

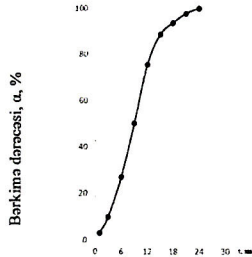


Aparılmış ilkin eksperimentalin nəticələrinə həm də istifadə edilən qatranın epoksi ədədinin qiymətinə görə bərkidicinin (Polietilenpoliamin – PEPA) optimal çatılışı 15% kütlə seçilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, ED-20 qatranı ilə müqayisədə TQO qatranı aşağı özlülüyə malikdir. Eyni zamanda reaksiya şəraitindən asılı olaraq sintez edilən TQO qatranının epoksi ədədini müəyyən intervalda dəyişmək mümkündür. Tədqiq olunan qatranların amin bərkidicilərlə bərkimə prosesinin intensivliyinə görə müəyyənləşdirilmişdir ki, ED-20 qatranı ilə müqayisədə TQO qatranı aşağı sürətlə bərkiiyir və uyğun olaraq onun əsasında hazırlanmış kompozisiyaların yaşama müddəti böyükdür.

Eksperimentalin həyata keçirilməsində epoksi ədədi 18-19% kütlə olan TQO qatranı istifadə olunmuş və kompozisiyada hər bir komponentin miqdarının 0-100% kütlə, intervalında dəyişməsilə ED-20 və TQO qatranlarının binar qarışıqları tədqiq edilmişdir.

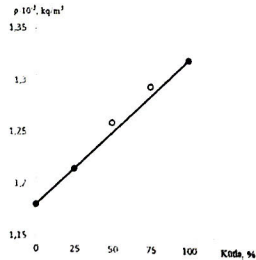
Qəbul olunmuş təsnifata əsasən bu kompozisiyalar, bir mərhələdə eyni vaxtda əmələ gələn QNT- quruluşuna əd edilirlər. Baxmayaraq ki, TQO qatranı ED-20 qatranına nisbətən bir qədər aşağı sürətdə bərkiiyir. Lakin praktik olaraq zamana görə ayrılır və paralel baş verir. Yəqin ki, belə oxşar sistemlərdə ED-20 və TQO qatranlarının

komponentlərindən başqa müəyyən miqdarda blok və calaq birgəpolimerlərin alınması arzu olunan kimi qiymətləndirilə bilər. ED-20 və TQO qatranlarının uyuması yüksəkdir və onların qatılıqlarının bütün nisbətlərində şəffaf bircinsli qarışıqlar yaranır. Lakin quruluş əmələ gətmə prosesində ilkin qatranların uyuma şəraitinin pozulması baş verə bilər və bu zaman bərkidilmiş sistem heterofazlı hala keçə bilər. Belə hallarda calaq birgəpolimerlərin əmələ gəlməsi sistemin



Şəkil 1. ED-20/TQO (50/50) kompozisiyanın quruluş əmələgətmə prosesinin kinetik əyrisi. (T=353 K)

Bütün bərkidilmiş kompozisiyalarda gel-fraksiyanın miqdarı 98%-dən az olmamışdır. Müxtəlif tərkibli bərkidilmiş kompozisiyaların sıxlığının ölçülməsi (Şəkl.2) göstərir ki, bərkidilmiş TQO qatranı ED-20 qatranı ilə müqayisədə nəzərə çarpacaq yüksək sıxlığa



Şəkil 2. ED-20/TQO (50/50) kompozisiyalarında TQO-nun miqdarından sıxlığın asılılığı.

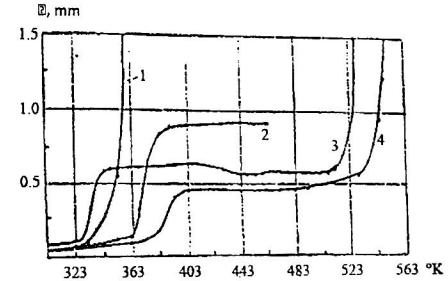
Ehtimal etmək olar ki, quruluş əmələgətmə prosesində hər bir qatran öz fərdliliyini kifayət dərəcədə saxlayır; bu da qarışıqda sıxlıqların additivliyini təmin edir.

homogenliyinin saxlanılmasını təmin edən bir vasitəçi rolu oynayır. Oxşar hallar digər tədqiqatçılar tərəfindən də qeydə alınmışdır [5]. Bizim müşahidələrə görə öyrənilən binar sistemlər bərkidildikdən sonra yüksək homogenliyi və şəffaflığı saxlayırlar.

Tədqiq edilən kompozisiyaların quruluş əmələgətmə prosesinin tipik kinetik əyrisi (gel-fraksiya miqdarının bərkimə vaxtından asılılığı) şəkil 1-də təqdim olunmuşdur.

Bərkidilmiş TQO qatranının yüksək sıxlığa malik olması, qatranın tərkibində üç epoksid qrupunun varlığına görə üçölçülu tor əmələ gətmə imkanının olması, lakin ED-20 kimi ikiölçülu tikilməyə daha meyli olması ilə əlaqələndirmək olar.

Müxtəlif tərkibli kompozisiyaların bərkidildikdən sonra termomekaniki ayrılması şəkl.3-də verilmişdir. Bərkidilmiş kompozisiyaların termomekaniki xarakteristikası nisbətən yüksək gərginlikdə (1.2 MPa) müəyyən edilmişdir.



Şəkil 3. PEPA ilə bərkidilmiş ED/TQO kompozisiyası və epoksid qatranının termomekaniki əyriləri. 1-ED-20, 2-ED/TQO (75/25), 3-TQO-qatranı, 4- ED/ TQO (50/50).

Şəkiləndirildikdən sonra 323 K-də modulunun kəmiyyəti 523 K-nə qədər bərkidilmiş TQO qatranı yüksək elastiklik praktiki olaraq dəyişmir, bundan sonra isə halına keçir və həm də, bu sahədə elastiklik destruktiv axıcılıq müşahidə olunur.

Cədvəl 1. PEPA- ilə bərkidilmiş ED-20/TQO qatranının fiziki-mexaniki və dielektrik göstəriciləri

Göstəricilər	Uyğun olaraq ED-20/TQO müvafiq nisbətləri				
	0/100 ED-20/TQO	25/75	50/50	75/25	100/0 ED-20/TQO
Gərilmədə möhkəmlik həddi, MPa	22	34	87	72	48
Nisbi uzanma, %	40	44	60	36	5.4
Zərbə özlülüyü, kC/m ²	-	32	66	22	17
Bərklik NV, MPa	48	69	99	105	126
Dielektrik xassələri:					
Dielektrik-itgi bucağının tangensi	5.6	5.1	4.4	4.0	3.8
ρ _v (Om·sm)	0.077	0.052	0.037	0.027	0.022
ρ _s (Om)	4·10 ¹³	4.8·10 ¹³	1.6·10 ¹⁴	1.2·10 ¹⁴	1.2·10 ¹⁴
	7·10 ¹³	7·10 ¹³	6·10 ¹⁴	6·10 ¹⁴	5·10 ¹⁴
Elektrik möhkəmliyi, kV/mm	16	20	31	24-25	23

Qarşılıqlı nüfuz etmə torunda qovşaqların komponentlərin miqdarının 50/50 nisbətində maksimuma çatır və bu kəmiyyət hər bir ilkin qatranın kompozisiyasında maksimuma çatır və bu kəmiyyət hər bir ilkin

olıqoerin ayrı-ayrılıqda əmələ gətirdiyi torvarı quruluşda olandan yüksəkdir. Bir sıra müəlliflərin fikrinə görə, bu əsasən iki torun qarşılıqlı nüfuz etməsi zamanı mexaniki ilgilərin miqdarının artması ilə əlaqədardır. Yüksək tor çıxımına malik daha mükəmməl quruluşun yaranması işə şüşəvari hala keçid temperaturunun 371 K-nədək artmasına səbəb olur, 50/50 tərkibli kompozisiyalarda bu kəmiyyət ayrı-ayrılıqda götürülən hər bir komponentdən alınan materiallarla müqayisədə 30-35^o yüksəkdir.

İlkin komponentlərin sistemdəki nisbətləri QNT-nin mexaniki xassələrinə də kəskin şəkildə təsir göstərir. Cədvəl 1-dən göründüyü kimi, möhkəmlik, deformasiya və

Epoksid kompozisiyaları yüksək istismar göstəricilərinə malik ənənəvi dielektriklərdir [6-9]. Cədvəl 1-də təqdim olunan dielektrik xüsusiyyətləri birmənalı olaraq sübut edir ki, alınan QNT-lərdə yüksək dielektrik xassələri saxlanılır, optimal tərkibdə isə kompozisiyaların dielektrik möhkəmliyi ayrı-ayrılıqda hər bir komponentin dielektrik möhkəmliyindən yüksəkdir.

Beləliklə ED-20 və TQO homopolimerlərindən QNT tipində hibrid

zərbə özlülüyünün maksimum göstəriciləri TQO/ED-20 = 50/50 kompozisiyalarda müşahidə olunur, hansı ki, bu kəmiyyətlərin qiymətləri həm TQO, həm də ED-20 əsasında alınan materiallar üçün də nəzərə cəsarət qədər yüksəkdi. Müşahidə olunan bu fakt tikilmələrin yüksək sıxlığı və müxtəlif cinsli zəəcirlərin qarşılıqlı nüfuz etməsi ilə əlaqələndirilə bilər.

Kompozisiya tərkibinin dəyişməsilə sıxlığının və eyni zamanda bərkliyin də monoton dəyişməsinə isə kompozisiyada yüksək homogenlik dərəcəsi və formalaşan matris quruluşunda hər bir komponentin daha nizamlanmış qaydada iştirakı da izah edilə bilər.

binar qarışıqlara keçid epoksid kompozisiyalarının yüksək dielektrik xassələrini saxlamaqla onların əsas istismar göstəricilərini yüksəltməyə imkan verir. Alınmış QNT-lərin xassələri əhəmiyyətli dərəcədə tərkibdən asılıdır, lakin qarışıqda komponentlərin yaxşı uyumu kompozisiyalarda komponentlərin nisbətini tənzimləmək yolu ilə bu göstəriciləri geniş intervalda dəyişdirilməsinə imkan yaradır.

REFERENCES

1. Polymer mixtures / Edited by Paul D. and Newman S. Moscow: Mir Publ., 1981, vol. 2, p. 6.
2. Physics-chemistry of multicomponent polymer systems / Edited by Lipatov Yu.S. Kiyev: Naukova dumka, 1986, vol. 2, pp. 68-137.
3. Mustafayev A.M., Alekperov N.A., Murshudova S.Dzh. Some peculiarities of synthesis and properties of chlorine-containing oligoester on the basis of propantriol and 3-chloro-1,2-epoxypropane. *Azerb. Chem. J.* 2006, no. 2, pp. 33-37.
4. Mustafayev A.M., Ismailova R.I., Guseinov I.A., Ramazanov E.A., Karayeva A.M., Suleymanov G.I. Synthesis and properties of epoxyacrylate oligoesters on the basis of propantriol. *Azerb. Chem. J.* 2015, no. 1, pp. 44-49.
5. Alekseeva T.T. Dependence of the microphase structure of interpenetrating polymer networks on the nature of the combining additive. *Vysokomolekulyarnaya Polimer Science. A.* 1999, vol. 41, no. 9, pp. 1510-1512. (In Russian).
6. Sazhin B.I. Electrical properties of polymers. Leningrad: Khimiya Publ., 1986, 224p.
7. Lusheykin G.A. Methods of investigation of electrical properties of polymers. Moscow: Khimiya Publ., 1980, 160p.
8. Chukalin A.V., Bogdanova L.M., Elizarova T.L. and et al. Study of electrical conductivity of hardening epoxy amine model system. *Vysokomolekulyarnaya Polimer Science. A.* 2000, vol. 42, no. 7, pp. 1228-1237. (In Russian).
9. Chernov I.A., Deberdeev T.R., Novikov G.F., Garipov R.M., Irzhak V.I. Dielectrical investigations of low temperature hardening of epoxide resin ED-20. *Plast. Massy. Plastics.* 2003, no. 8, p. 5. (In Russian).

PREPARATION AND INVESTIGATION OF HYBRIDE EPOXIDE COMPOSITIONS ON THE BASIS OF TRIGLYCIDYL OLIGOESTER AND EPOXIDE RESIN ED-20

¹A.M. Mustafayev, ¹R.I. Ismailova, ¹N.Ya. Ishenko, ²F.Kh. Shakhgideyev, ¹E.A. Ramazanov, ¹B.A. Mamedov

¹Institute of Polymer Materials National Academy of Sciences of Azerbaijan
124, S. Yurgun str., AZ5004, Sumgait, e-mail: agamustafayev@mail.ru

²Sumgait State University
quar.43 AZ5008, Sumgait

Based on the synthesized triglycidyl oligoether and epoxy resin ED-20, hybrid matrix compositions were obtained, their physicochemical and dielectric properties were investigated. It found that the density and physical-mechanical properties of hybride compositions were considerably higher than analogous properties of the hardened materials on the basis of triglycidyl esters and ED-20 taken separately. It revealed that a transition from homopolymers on the basis of ED-20 and triglycidyl oligoester to hybride binary mixtures of interpenetrating net allows to essentially improve the properties of epoxide compositions in terms of conservation of dielectrical indices.

Keywords: epoxide resin, propantriol, 3-chloro-1,2-epoxypropane, polyepoxypropylenetriepoxide, polyethylene polyamine, composition, dielectric, polymer interpenetrating nets, hardener

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ТРИГЛИЦИДИДОВОГО ОЛИГОЭФИРА И СМОЛЫ ЭД-20

¹A.M. Мустафаяев, ¹Р.И. Исмаилова, ¹Н.Я. Ищенко, ²Ф.Х. Шахгидиев, ¹Э.А. Рамазанов, ¹Б.А. Мамедов

¹Институт Полимерных Материалов Национальной АН Азербайджана
AZ 5004, г. Сумгайт, ул. Салед Вургуна, 124; e-mail: agamustafayev@mail.ru

²Сумгайтский Государственный Университет
AZ 5008, г. Сумгайт, 43-й квартал

На основе синтезированного триглицидилового олигоэфира и эпоксидной смолы ЭД-20 получены гибридные матричные композиции, исследованы их физико-механические и диэлектрические свойства. Установлено, что плотность и физико-механические свойства гибридных композиций значительно выше, чем аналогичные свойства отвержденных материалов на основе триглицидиловых эфиров и ЭД-20 в отдельности. Показано, что переход от гомополимеров на основе ЭД-20 и триглицидилового олигоэфира к гибридным бинарным смесям типа взаимопроницающей сетки позволяет значительно улучшить свойства эпоксидных композиций при сохранении высоких диэлектрических показателей.

Ключевые слова: эпоксидная смола, пропантриол, 3-хлор-1,2-эпоксипропан, полиоксипропиленэпоксид, полиэтиленполиамин, композиция, диэлектрик, полимерные взаимопроницающие сетки, отвердитель.