

UOT 678.674.742. 22.13.01+678.043

**TRİQLİSİDİL OLİQOEFİRİ VƏ ED-20 QATRANI ƏSASINDA HİBRİDLƏŞMİŞ
EPOKSİD KOMPOZİSİYALARININ ALINMASI VƏ TƏDQIQI****¹A.M. Mustafayev, ¹R.İ. İsmaylova, ¹N.Y. İşenko,
²F.X. Şahgəldiyev, 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 epoksid 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, ayrı-ayrılıqda triqlisid oliqoefirinin və ED-20 qatranının eyni şəraitdə bərkidilməsindən alınan materialların analoji xassələrindən nəzərə çarpacaq dərəcədə yüksəkdir. Göstərilmişdir ki, ilkin komponentlərin nisbətini tənzim etmək yolu ilə bu hibrid kompozisiyaların bərkidilməsindən alınan materialların əsas istismar göstəricilərini məqsədyönlü dəyişmək mümkündür.

Açar sözlər: epoksid qatranı, propantriol, 3-xlor-1,2-epoksipropan, polioksixlorpropilen-triepoksid, polietilenpoliamin, kompozisiya, dielektrik, qarşılıqlı nüfuzetmə polimer toru, bərkimə

GİRİŞ

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

Hibrid matrisli kompozisiyalar, danılmaz üstünlüklərə malikdir, lakin məlumdur ki, modifikatorlara da xüsusi tələblər irəli sürülür. Belə ki, onlar əsas (baza) qatranla uyuşmalı, 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 xassələrinin kompozisiyanın tərkibindən asılılığının dinamikasının öyrənilməsidir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Baza qatranı kimi tərkibində molekul kütləsi 400 və epoksid 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-epoksipropanın propantriolla qarşılıqlı təsirindən sintez olunmuş triqlisidil oliqoefiri (TQO) 18-19% epoksid ədədinə 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 ftoroplast 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 Sokslet aparatında xırdalanmış nümunələrin asetonla 8 saat müddətində ekstraksiyası ilə təyin edilmişdir. Bərkimiş kompozisiyaların sıxlığı isə 20°C-də distillə suyunda silindrik nümunələri Vestfal-Mor tərəzində 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 1.2⁰/dəq. sabit

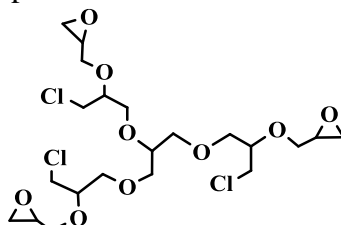
sürətlə temperatur artırılması rejimində Qeplerin modernləşdirilmiş konsistometrində aparılmışdır. Fiziki-mexaniki sınaqlar isə otaq temperaturunda mövcud standartların tələblərinə cavab verən laboratoriya sınaq maşınlarında həyata keçirilmişdir.

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

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Eyni zamanda modifikasiya və bərkimədə iştirak edə bilən funksional qruplar arasında konformasional çevik fraqmentlərin kifayət edəcək məsafədə olmasının mümkünlüyü əsas şərtlərdən biridir. Komponentlərin termodinamiki uyuşması 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 borun (BF₃) iştirakı ilə propantriolun 3-xlor-1,2-epoksiopropanla qarşılıqlı təsirdən alınan və zəncirin sonunda triepoksid tsikli olan polioksixlorpropilentriepoksid oliqofiri (TQO) tamamilə cavab verir. Aşağıda göstərilən quruluşa malik oliqofirin preparativ sintezi və prosesin kinetik qanunauyğunluqları ədəbiyyatda [3] sayılı işdə verilmişdir.



Aparılmış ilkin eksperimentlərin nəticələrinə həm də istifadə edilən qatranın epoksid ədədinin qiymətinə görə bərkidicinin (Polietilenpoliamin – PEPA) optimal qatılığı 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 epoksid 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 bərkiyir və uyğun olaraq onun əsasında hazırlanmış kompozisiyaların yaşama müddəti böyükdür.

Eksperimentlərin həyata keçirilməsində epoksid ədədi 18-19% kütlə olan TQO qatranı

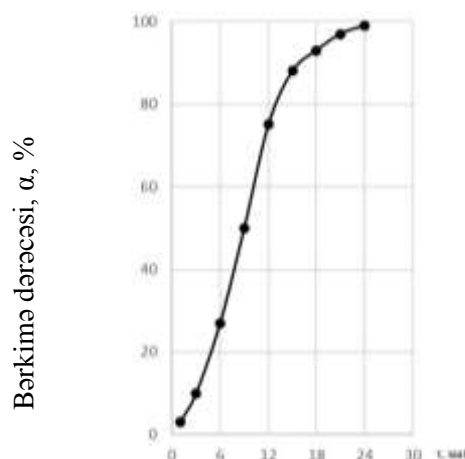
istifadə olunmuş və kompozisiyada hər bir komponentin miqdarının 0-100% kütlə, intervalında dəyişməsilə ED-20 və TQO qatranlarının binar qarışıqları tədqiq edilmişdir.

Qəbul olunmuş təsnifata əsasən bu kompozisiyalar, bir mərhələdə eyni vaxtda əmələ gələn QNT- quruluşuna aid edilirlər. Baxmayaraq ki, TQO qatranı ED-20 qatranına nisbətən bir qədər aşağı sürətdə bərkiyir. Lakin quruluş əmələ gətirmə prosesinin hər ikisi praktiki 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 uyuşması yüksəkdir və

onların qatılıqlarının bütün nisbətərində şəffaf bircinsli qarışıqlar yaranır. Lakin quruluş əmələ gətirmə prosesində ilkin qatranların uyuşma şəraitinin pozulması baş verə bilər və bu zaman bərkiyən sistem heterofazlı hala keçə bilər. Belə hallarda calaq birgəpolimerlərin əmələ gəlməsi sistemin homogenliyinin saxlanılmasını təmin edən bir vasitəçi rolu oynayır. Oxşar hallar digər

tədqiqatçılar tərəfindən də qeydə alınmışdır [5]. Bizim müşahidələrə görə öyrənilən binar sistemlər bərkiyəndən sonra yüksək homogenliyi və şəffaflığı saxlayırlar.

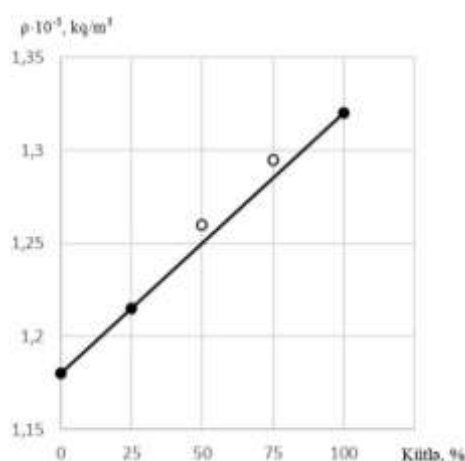
Tədqiq edilən kompozisiyaların quruluş əmələgətirmə prosesinin tipik kinetik əyrisi (gel-fraksiya miqdarının bərkimə vaxtından asılılığı) şəkil 1-də təqdim olunmuşdur.



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

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

malikdir. Kompozisiyada TQO qatranının kütlə payını artırıdığca, tərkibdən asılı olaraq sıxlıq monoton artır və bu zaman additiv qiymətlərdən nəzərə çarpacaq dərəcədə fərqlənən kənara çıxmalar baş vermir.



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

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

Bərkidilmiş TQO qatranının yüksək sıxlığa malik olmasını, qatranın tərkibində üç epoksid qrupunun varlığına görə üçölçülü tor əmələ gətirmə imkanının olması, lakin ED-20 kimi

ikiölçülü tikilməyə daha meyilli olması ilə əlaqələndirmək olar.

Müxtəlif tərkibli kompozisiyaların bərkidildikdən sonra termomexaniki ayrılırları

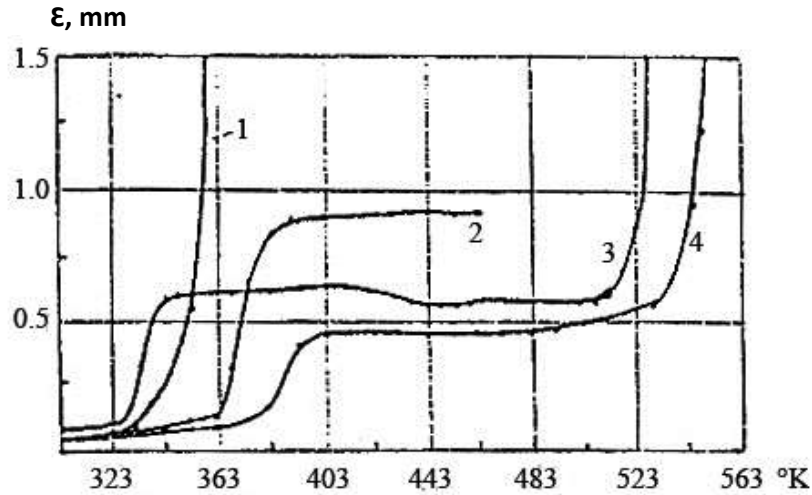
şək.3-də verilmişdir.

kompozisiyaların

xarakteristikası nisbətən yüksək gərginlikdə (1.2 MPa) müəyyən edilmişdir.

Bərkidilmiş

termomexaniki



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

Şəkildən görüldüyü kimi 323 K-də bərkidilmiş TQO qatranı yüksək elastiklik halına keçir və həm də, bu sahədə elastiklik

modulunun kəmiyyəti 523 K-nə çatana qədər praktiki olaraq dəyişmir, bundan sonra isə 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:					
ε	5.6	5.1	4.4	4.0	3.8
Dielektrik-itgi bucağının tangensi	0.077	0.052	0.037	0.027	0.022
ρ _v (Om·sm)	4·10 ¹³	4.8·10 ¹³	1.6·10 ¹⁴	1.2·10 ¹⁴	1.2·10 ¹⁴
ρ _s (Om)	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 qatılığı ED-20/TQO kompozisiyasında komponentlərin miqdarının 50/50 nisbətində maksimuma çatır və bu kəmiyyət hər bir ilkin

oligomerin ayrı-ayrılıqda əmələ gətirdiyi torvarı quruluşda olandan yüksəkdir. Bir sıra müəlliflərin fikrinə görə, bu əsasən iki torun qarşılıqlı nüfuz etməsi zamanı mexaniki

İlgilərin miqdarının artması ilə əlaqədardır. Yüksək tor çıxımına malik daha mükəmməl quruluşun yaranması isə 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 30-35⁰ yüksəkdir.

İlkin komponentlərin sistemdəki nisbətləri QNT-nin mexaniki xassələrinə də kəskin şəkildə təsir göstərir. Cədvəl 1-dən görüldüyü kimi, möhkəmlik, deformasiya və 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 çarpacaq qədər yüksəkdi. Müşahidə olunan bu fakt tikilmələrin yüksək sıxlığı və müxtəlif cinsli zəcirələrin 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.

Epoksid kompozisiyaları yüksək istismar göstəricilərinə malik ənənəvi dielektrlərdir [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 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 uyuşması 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 Soedin. Ser. 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 Soedin. Ser. 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. Shakhgediyev,
¹E.A. Ramazanov, ¹B.A. Mamedov

¹Institute of Polymer Materials National Academy of Sciences of Azerbaijan
124, S.Vurgun 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 physicomachanical 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

¹А.М. Мустафаев, ¹Р.И. Исмаилова, ¹Н.Я. Ищенко, ²Ф.Х. Шахгелдиев,
¹Э.А. Рамазанов, ¹Б.А. Мамедов

¹Институт Полимерных Материалов Национальной АН Азербайджана
AZ 5004, г. Сумгайыт., ул. Самед Вургун, 124; e-mail: agamustafayev@mail.ru

²Сумгайытский Государственный Университет
AZ 5008, г. Сумгайыт., 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 взаимопроникающей сетки позволяет значительно улучшить свойства эпоксидных композиций при сохранении высоких диэлектрических показателей.

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