

Новые полимерные материалы на основе эпоксидных смол и N,N'-диметилгидразида неодакановой кислоты

М. С. Федосеев, Т. Д. Батуева, Л. Ф. Державинская, А. В. Радусhev

Методами дифференциальной сканирующей колориметрии (ДСК) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) изучена кинетика отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 по поликонденсационному и полимеризационному механизмам с участием нового катализатора N,N'-диметилгидразида неодакановой кислоты (ДМГД). Установлены температурные области реакций. Определены энергии активации и тепловые эффекты реакций. По результатам измерения вязкости эпоксидных композиций во времени установлена латентность ДМГД. Получены полимеры на основе эпоксидных смол ЭД-20, УП-643 и ДМГД и изготовлены клеевые соединения с алюминием. Определены физико-механические, термические и адгезионные свойства полученных полимеров. Установлено повышение когезионной и адгезионной прочности полимеров.

Ключевые слова: эпоксидные полимеры, новые катализаторы и отвердители, жизнеспособность и латентность, физико-механические, термические свойства, адгезия.

Введение

Многие отрасли техники обязаны своим существованием эпоксидным полимерам. Их можно назвать уникальными, если иметь в виду их технические характеристики, такие как непревзойденная адгезия, прочность, низкая усадка при отверждении, химическая стойкость, великолепные диэлектрические характеристики. Благодаря этому эпоксидные полимерные материалы позволяют решать сложные научно-технические задачи, непосильные для других полимеров и находят широкое применение в авиационной, ракетной и космической технике, электротехнике.

Эпоксидные полимеры получают в результате химического взаимодействия эпоксидных смол, (содержащих не менее двух эпоксидных или глицидиловых групп) с разными отвердителями. Свойства сетчатых полимеров на основе эпоксидных смол в большей степени зависят от вида отвердителя, чем от молекулярной массы смолы, так как в стеклообразном состоянии определяющим фактором является межмолекулярное взаимодействие в полимере [1, 2].

Наибольшее распространение среди многочисленных отвердителей эпоксидных смол получили ангидриды кислот и диамины. Ангидриды кислот

широко применяют для отверждения эпоксидных клеев, связующих для профильных стеклопластиков, компаундов, порошковых красок. Отверждение эпоксидных смол ангидридами кислот по механизму полиприсоединения возможно только под действием катализаторов [3]. Раскрытие ангидридного цикла происходит в присутствии небольшого количества кислот, спиртов, воды, фенолов или оснований Льюиса по схеме (рис. 1).

Полимеризация эпоксидных смол по анионному механизму инициируется щелочными катализаторами, третичными аминами, фенольными соединениями Манниха по схеме [4] (рис. 2).

В качестве катализаторов ангидридного отверждения эпоксидных смол известны третичные амины [5–10], имидазолы [11–15], их аддукты и комплексы [16–18], β-дикетонаты металлов, тетрафторбораты ароматических аминов и другие [19–21].

Применяемые третичные амины такие как диметилбензиламин, 2,4,6-трис(диметиламинометил)-фенол, имидазолы обладают высокой каталитической активностью, что приводит к повышению вязкости уже на стадии смешения компонентов и к снижению жизнеспособности композиций, а в процессе отверждения из-за большого теплового эффекта к повышению температурных напряжений в массе

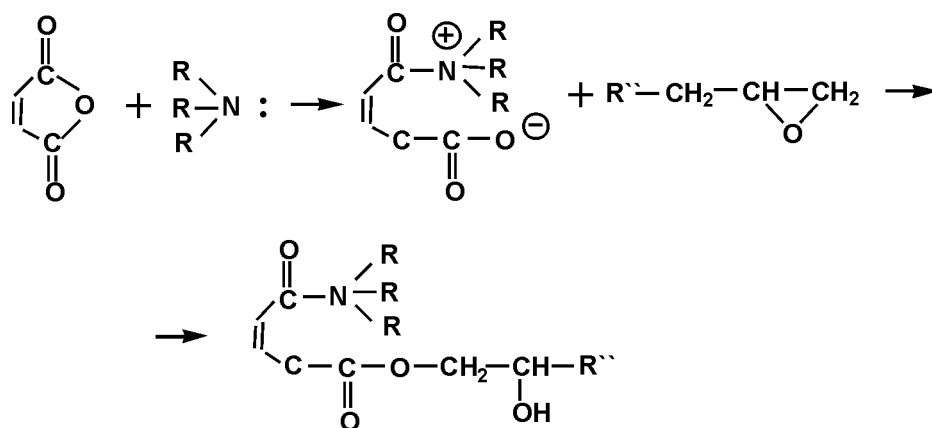


Рис. 1. Раскрытие ангидридного цикла при отверждении эпоксидных смол.

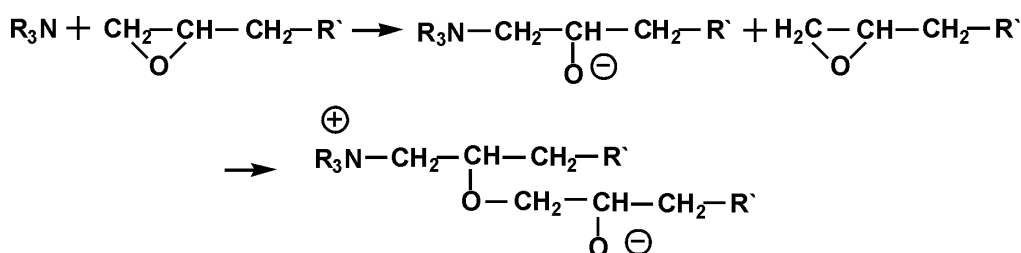
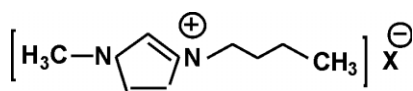


Рис. 2. Полимеризация эпоксидных смол по анионному механизму.

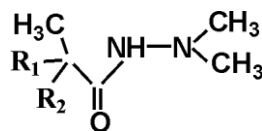
изделия и возможному появлению трещин. Для исключения этих эффектов разработаны эпоксидные композиции с латентными системами отверждения, которые нашли применение в технологии изготовления композиционных материалов [22, 23]. В качестве латентных катализаторов предложены четвертичные фосфониевые соединения [24], аддукты имидазолов и их соли с металлами, соли 1-бутил-3-метилимидазолия общей формулы [25]:



где X — Br, BF₄, PO₄, HSO₄, которые обладают скрытой реакционной способностью при низких температурах и разлагаются на исходные составляющие соли или аддукты при повышенных температурах катализируя реакцию отверждения [26].

Латентными отвердителями эпоксидных смол являются дициандиамид, дигидразиды карбоновых кислот, комплексы фторида бора с кислород- и азотсодержащими соединениями, цинксодержащие комплексы с трис(галоген)алкилфосфатами, молекулярные комплексы имидазолов с глицидиловыми эфирами (аддукты) [27 – 32]. Большинство из них являются твердыми высокоплавкими продуктами, что создает определенные трудности в технологии изготовления эпоксидных композиций.

Цель данной работы — изучение нового жидкого N,N'-диметилгидразида неодакановой кислоты ДМГД общей формулы:



где R₁ и R₂ — алифатические радикалы, для использования в качестве латентного катализатора и отвердителя эпоксидной смолы и определение физико-механических и адгезионных свойств полимера на его основе.

Экспериментальная часть

N,N'-диметилгидразид неодакановой кислоты формулы C₁₂H₂₆N₂O (ДМГД) получали ацилированием двукратного мольного избытка диметилгидразина хлорангидридом неодакановой кислоты (Версатик 10) в гексане при охлаждении реактора льдом со снегом. Реакционную смесь нейтрализовали 0,5м КОН и промывали водой. Жидкий продукт в виде масла выделяли по методике изложенной в работе [33].

Структура и химическая индивидуальность ДМГД подтверждена результатами элементного

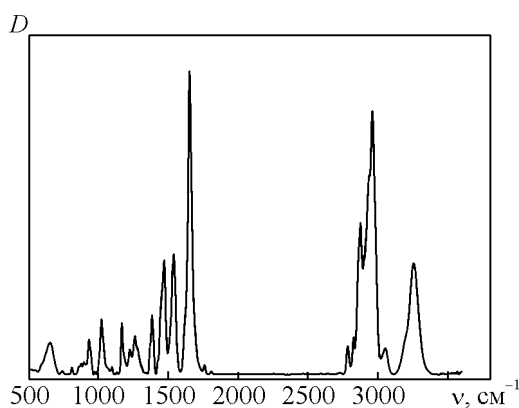


Рис. 3. ИК-спектр ДМГД.

анализа, спектрами ИК и ЯМР. Элементный анализ образцов со средней молекулярной массой 214: вычислено, масс. %: С — 67,28; Н — 12,14; N — 13,08; найдено, %: С — 67,33 – 67,55; Н — 12,37 – 12,87; N — 12,92 – 13,52. Спектры ЯМР ^1H , δ м.д., J, Гц получены на спектрометре “MERCURY plus 300”: 0,85 – 0,9 (м, 9H, 3CH₃); 1,23 – 1,9 (м, H, CH₂, R₁, R₂); 1,40 (м, 3H, CH₃); 2,8 (м, 6H, N(CH₃)₂); 7,3 — NH. ИК-спектры записаны на Фурье-спектрометре IFS 66/S Bruker (рис. 3: NH — 3252 см⁻¹, амид 1 — 1658 см⁻¹, амид 2 — 1523 см⁻¹).

ДМГД рассмотрен для использования в качестве катализатора ангидридного отверждения и анионной полимеризации эпоксидных смол ЭД-20 и УП-643.

Кинетику отверждения эпоксидной смолы изучали двумя методами — методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре DSC 822^c фирмы METTLER-TOLEDO (Швейцария) в динамическом режиме в диапазоне температур 20 – 250 °С со скоростями нагрева 5, 10 и 15 °С в минуту и методом КР-спектроскопии. На термограммах ДСК фиксировали температуру начала реакции ($T_{\text{нач}}$), температуру максимума ($T_{\text{пик}}$) и тепловой эффект реакции (Q). Для вычисления энергии активации применяли метод кратных скоростей нагрева по Киссинджеру [34]. КР-спектры были получены на дисперсионном спектрометре Senterra (Bruker, Германия) в интервале 70 – 3500 см⁻¹ с разрешением 9 – 15 см⁻¹, возбуждающий лазер с длиной волны 785 нм и мощностью 25 мВт, щелевая диафрагма 50 мкм. Нормирование спектров проводили по линии 1605 см⁻¹ (бензольное кольцо), а контроль реакции по линии колебаний эпоксидной группы 1257 см⁻¹.

Композиции смешивали в лабораторном смесителе при температуре 40 – 50 °С в вакууме в течение 15 – 20 мин. Реакционную смесь заливали в металлические формы щелевого типа и термостатировали до полного отверждения при температурах, опреде-

ленных при изучении кинетики реакции полимеризации методом ДСК.

Деформационно-прочностные характеристики отвержденных полимеров — разрывное напряжение при растяжении, относительное удлинение и модуль упругости при 2 %-м удлинении $E_{2\%}$ определяли по ГОСТ 270-75 при скорости растяжения образцов 100 мм/мин на разрывной машине Instron 3565 (Великобритания).

Вязкость реакционных композиций после смешения оценивали на ротационном вискозиметре “Rheotest-2” (Германия) с узлом конус-плита при постоянной скорости сдвига 180 с⁻¹ при 25 ± 0,5 °С.

Исследования термических свойств полимерных связующих проведены на дериватографе Q-1500D фирмы “MOM” системы Паулик – Паулик – Эрдей. Программированный нагрев образцов (массой 100 мг) осуществляли со скоростью 10 град./мин до температуры 1000 °С в воздушной среде. В качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия с удельной поверхностью 3,4 м²/г.

Адгезионные свойства эпоксидных композиций к алюминию марки Д16АТ изучали следующим образом. Оксидный слой с поверхности алюминия снимали наждачной бумагой, после чего алюминиевые пластины размером 105 × 28 × 4 мм³ обезжиривали ацетоном и наносили на них тонким слоем специально приготовленный клеевой состав. Клеевые соединения в специальных формах отверждали в термошкафу при температурах, установленных при изучении кинетики отверждения методом ДСК. Адгезионные свойства клеевых соединений определяли на сдвиг по ГОСТ 14760-69 через 24 ч после отверждения при скорости 10 мм/мин на разрывной машине Instron 3565 (Великобритания). Испытания при температуре проводили в термокамере после выдерживания образца при 150 °С в течение 10 мин.

Обсуждение результатов

При исследовании процессов отверждения наиболее распространенной в технологической практике смолы ЭД-20 изометилтетрагидрофталевым ангидридом (ИМТГФА) по реакции полиприсоединения и при анионной полимеризации смолы без участия отвердителя под действием катализатора ДМГД выявлены особенности влияния каталитической системы на кинетику и условия проведения реакций образования полимеров. По результатам изучения кинетики отверждения методом ДСК (рис. 4, табл. 1) ДМГД оказался менее активен в отличие от известного катализатора эпоксиангидридного отверждения 2,4,6-трис(диметиламино-

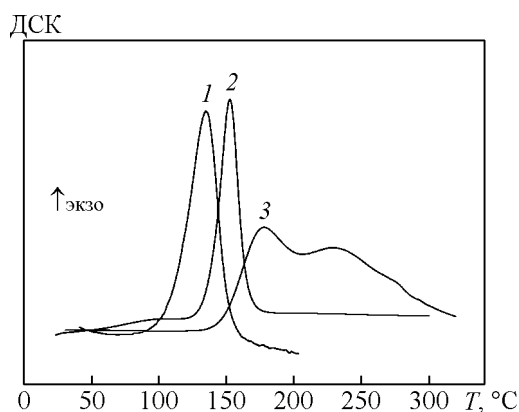


Рис. 4. Термограммы ДСК процесса полимеризации смолы ЭД-20 с системами отверждения: 1 – ИМТГФА – 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол; 2 – ИМТГФА – ДМГД; 3 – ДМГД.

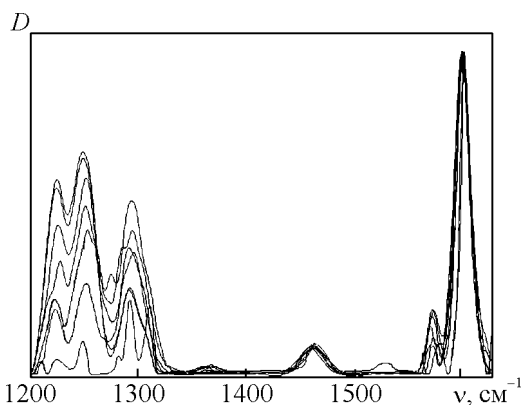


Рис. 5. Динамика изменения КР-спектров при отверждении эпоксидной композиции ЭД-20 – ДМГД при 160 °С в течение 4 ч.

метил)фенола (УП 606/2). Под действием известного катализатора УП 606/2 начальная и пиковая температура отверждения составляют 80 °С и 135 °С, соответственно, энергия активации процесса — 74 кДж/моль. При замене его на ДМГД начальная и пиковая температуры сдвигаются в область более высоких значений (110 °С и 154 °С, соответственно), при этом энергия активации эпоксидангидридного отверждения оказывается выше и составляет 94 кДж/моль. Примерно такая же зависимость наблюдается при использовании ДМГД в качестве катализатора анионной полимеризации. Энергия активации процесса отверждения ЭД-20 в присутствии ДМГД составляет 102 кДж/моль, что значительно превышает энергию активации для подобных композиций под действием имидазолов [35].

Для подтверждения данных ДСК представляло интерес изучить ДМГД, содержащий в молекуле амидную группу и третичный атом азота, в качестве катализатора анионной полимеризации эпоксидной смолы еще одним дополнительным методом. Для контроля полноты процесса отверждения использовали метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) (рис. 5), с помощью которого был установлен оптимальный температурно-временной

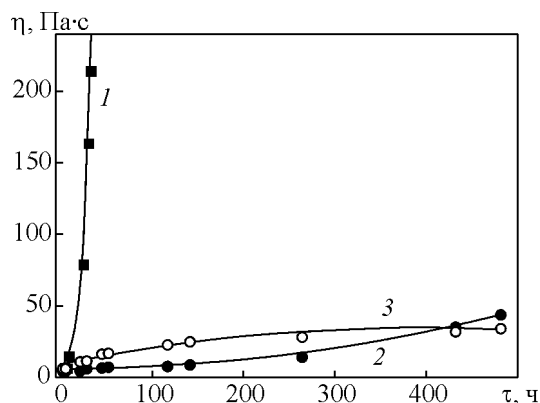


Рис. 6. Изменение динамической вязкости во времени для эпоксидных композиций на основе смолы ЭД-20 с системами отверждения: 1 – ИМТГФА – 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол; 2 – ИМТГФА – ДМГД; 3 – ДМГД.

режим отверждения эпоксидной композиции — 160 °С в течение 4 ч.

Полученные методами ДСК и КР-спектроскопии температурные области полимеризации эпоксидной смолы были использованы в технологии изготовления эпоксидных полимеров.

Как известно многие характеристики полимеров зависят от реологических свойств эпоксидных композиций. На рис. 6 представлены зависимости

Таблица 1

Кинетические параметры реакций полимеризации эпоксидной смолы ЭД-20 под действием катализаторов

№ п/п	Система отверждения	Температура начала реакции, $T_{нач}$, °С	Температура максимума, $T_{пик}$, °С	Тепловой эффект, Q , Дж·г ⁻¹	Энергия активации, E , кДж·моль ⁻¹
1	ИМТГФА – ДМГД 1%	110	154	229	94
2	ИМТГФА – УП 606/2	80	135	314	74
3	ДМГД 5%	130	178	481	102
4	2-этил4метилимидазол 3%	65	134	336	82

Физико-механические и адгезионные свойства эпоксидных полимеров на основе ДМГД

№ п/п	Состав композиции	Физико-механические свойства при разрыве при 25 °С		Адгезионная прочность к алюминию на сдвиг, τ , МПа
		Прочность, σ , МПа	Удлинение, ϵ , %	
1	ЭД-20 – ИМТГФА – УП 606/2	50	5	8
2	ЭД-20 – ИМТГФА – ДМГД	60	15	10
3	ЭД-20 – ДМГД	70	12	30
4	УП-643 – ДМГД	65	12	15

динамической вязкости эпоксидных связующих от времени при комнатной температуре (25 °С). Как показал эксперимент, нарастание вязкости композиций с ДМГД от начальной 5 Па·с до 50 Па·с происходит в течение около 500 ч, что свидетельствует о высокой жизнеспособности таких систем. На основании этого их можно отнести к одноупаковочным композициям, а катализатор ДМГД — к латентным.

Эпоксидные связующие с латентными отвердителями и катализаторами находят применение в производстве композиционных материалов, для которых физико-механические, термические и адгезионные свойства имеют основное значение. При испытании образцов полимеров получены довольно высокие значения физико-механических характеристик при деформации разрушения (табл. 2). В сравнении с известным катализатором УП 606/2 прочность эпоксидных полимеров, полученных в присутствии ДМГД, повышается от 50 до 60 – 65 МПа. Полимерный материал, полученный анионной полимеризацией эпоксидных смол ЭД-20 и УП-643 под действием ДМГД, достигает еще большей прочности на разрыв — 65 – 70 МПа. Деформация материала в обоих случаях составляет 10 – 15 %. Заметное повышение физико-механических характеристик сетчатых полимерных материалов на основе ДМГД зависит от химического строения полимерной матрицы и межмолекулярного взаимодействия в ней. Кроме того, эти свойства могут зависеть от морфологического строения на дисперсно-коллоидном уровне структурной организации, который определяется механизмом и условиями отверждения.

Как известно на основе эпоксидных смол и различных отвердителей создано большое число клеев и адгезионных соединений. Адгезионная прочность клеевых соединений, как было показано в [35], зависит от кислотно-основных свойств субстрата и адгезива (межфазного взаимодействия). Представляло интерес оценить адгезионную прочность исследуемых эпоксидных композиций, отверждаемых под действием ДМГД, по отношению к алюминию и его сплавам, которые, как известно, обладают высокими значе-

ниями свободной поверхностной энергии. Оказалось, что прочность на сдвиг клеевых соединений на основе эпоксидангидридной композиции отвержденной в присутствии ДМГД (1 %), несколько возрастает по сравнению со штатной на основе УП-606/2 — от 8 до 11 МПа (табл. 2). При испытании композиций на основе эпоксидных смол ЭД-20 и УП-643, отверждаемых по механизму анионной полимеризации под действием ДМГД (5 – 7 %) установлено существенное увеличение адгезионной прочности на сдвиг (15 – 30 МПа). Повышение адгезионных свойств композиций на основе ДМГД связано с его основными ($pK_1 = 3,10$), кислотными ($pK_2 = 14,19$) свойствами и хорошей смачивающей способностью (угол смачивания $\theta = 39^\circ$, поверхностное натяжение $\sigma = 55$ мН/м). Полимерная композиция на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и анионного катализатора ДМГД, обладающая высокой адгезионной прочностью на сдвиг к сплавам алюминия, может быть использована при соответствующей доработке в промышленности.

Изделия на основе полимерных материалов при эксплуатации часто подвергаются температурным воздействиям и должны быть термоустойчивыми. По данным термогравиметрического анализа ДМГД термоустойчив до 200 °С (рис. 7). Несмотря на это полимеры, в составе которых находится 5 – 7 % ДМГД, являются достаточно термостойкими. Потеря 5 и 10 % массы полимера происходит при 280 – 335 °С, а

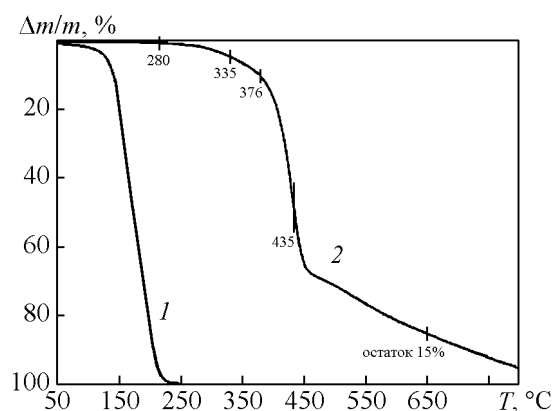


Рис. 7. Термогравиметрические кривые разложения: 1 — ДМГД, 2 — полимер на его основе ЭД-20 – ДМГД.

интенсивное разложение — в интервале 350–400 °С. Примерно такими же термическими характеристиками обладают известные эпоксидные полимерные материалы ангидридного и аминного отверждения.

Заключение

N,N'-диметилгидразид, полученный на основе фракций трет-карбоновой кислоты (кислота Versatic или неодекановая кислота) впервые исследован в качестве катализатора отверждения эпоксидных смол. По результатам изучения кинетики полимеризации эпоксидной смолы ЭД-20 методами ДСК и КР-спектроскопии и определения реологических свойств во времени установлена его латентность при комнатной температуре. При повышенной температуре ДМГД в эпоксиангидридной системе работает как катализатор отверждения по механизму полиприсоединения и является катализатором средней активности. В ходе исследований выявлена способность ДМГД выступать также и инициатором анионной полимеризации эпоксидных смол.

Полимеры, полученные на основе ДМГД, обладают высокой когезионной и адгезионной прочностью. Повышение физико-механических и адгезионных свойств эпоксидных полимерных материалов на основе ДМГД связано с его кислотнo-основными свойствами, хорошей смачиваемостью.

Новые полимерные материалы на основе N,N'-диметилгидразида являются перспективными и могут найти применение в производстве композиционных материалов различного назначения.

Авторы выражают благодарность к.т.н. Д.М. Киселькову за проведение КР-спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (13-3-001-НО) и РФФИ (проект проект 13-03-0025).

Литература

1. Lee H., Neville K. Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill, New York, 1967, 922 p.
2. Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузаев А.И. Реакционно-способные олигомеры. М.: Химия, 1985, 195 с.
3. Steinmann V. Investigations on the curing of epoxy resins with hexahydrophthalic anhydride. Journal of Applied Polymer Science, March 1989, v. 37, issue 7, p. 1753–1776.
4. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: ПИК “Дом печати”, 2004, 446 с.
5. Петько О.И., Петько И.П. Эпоксидные связующие для изготовления профильных стеклопластиков и тел вращения. Пластмассы, 2008, № 10, с. 38–39.
6. Жильцова С.В., Михайльчик В.М. Получение эпоксикремнеземных композитов, отвержденных изометилтетрагидрофталевым ангидридом. Журнал прикладной химии, 2007, т. 80, № 3, с. 479–483.
7. Томильчук А.Я., Евтушенко Ю.М., Смотров С.А., Осипчик В.С. Изучение процесса отверждения эпоксисиловолачной смолы ангидридом методом ИК-спектроскопии. Пластмассы, 2010, № 10, с. 12–19.
8. Tanaka Y., Kakiuchi H. Study of epoxy compounds. Part VI. Curing reactions of epoxy resin and acid anhydride with amine, acid, alcohol, and phenol as catalysts. Journal of Polymer Science Part A: General Papers, August 1964, v. 2, issue 8, p. 3405–3430.
9. Peyser P., Bascom W. D. Kinetics of epoxy resin polymerization using differential scanning calorimetry. Journal of Applied Polymer Science, 1977, v. 21, issue 9, p. 2359–2373.
10. Boey F. Y. C., Qiang W. Determining the gel point of an epoxy-hexa-anhydro-4-methylphthalic anhydride (МННРА) system. Journal of Applied Polymer Science, 2000, v. 76, issue 8, p. 1248–1256.
11. Wang Fang, Xiao Jun, Wang Jing-Wen, Li Shu-Qin A Novel Imidazole Derivative Curing Agent for Epoxy Resin: Synthesis, Characterization, and Cure Kinetic. Journal of Applied Polymer Science, 2008, v. 107, p. 223–227.
12. Евтушенко Ю.М. Имидазолы в производстве полимеров. Химическая технология, 2003, № 1, с. 16–20.
13. Лазарев Ю.В. Основные направления исследований в области использования эпоксид-имидазольных систем. Обзор литературы. Лакокрасочные материалы, 1996, № 2–3, с. 40–43.
14. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф., Стрельников В.Н. Отверждение эпоксиангидридных композиций в присутствии имидазолов. Журнал прикладной химии, 2010, т. 83, № 8, с. 1303–1307.
15. Bouillon N., Pascault J-P., Tighzert L. Influence of different imidazole catalysts on epoxy-anhydride copolymerization and on their network properties. Journal of Applied Polymer Science, 1989, v. 38, issue 11, p. 2103–2113.
16. Pilawka R., Maka H. Epoxy adhesive formulations using latent imidazole metal cation complexes. Polish Journal of Chemical Technology, 2011, v. 13, issue 1, p. 63–66.
17. Федосеев М.С., Зверева И.В. Исследование имидазольных и бензотриазольных производных в качестве катализаторов отверждения эпоксиангидридных связующих. Журнал прикладной химии, 2008, т. 81, вып. 5, с. 799–802.
18. Федосеев М.С., Девятериков Д.М., Рыбина Г.В., Мешечкина А.Е. Отверждение олигодиепилопренуретанэпоксидного олигомера в присутствии активного пластификатора 1,2-эпоксициклопентана и его аддуктов с имидазолами. Журнал прикладной химии, 2013, т. 86, № 9, с. 1474–1479.
19. Синельникова М.А., Волкова Е.П., Швед Е.Н. Влияние соотношения эпоксидная смола – катализатор на скорость ангидридного отверждения ЭД-20 в присутствии BF_3 -бензиламин. Вопросы химии и химической технологии, 2002, № 3, с. 115–118.

20. Швед Е.Н., Олейник Н.М., Синельникова М.А., Беспалько Ю.Н., Колодина Л.А. Кинетическая и квантово-химическая оценка реакционной способности комплексов аминов с трифторидом бора в реакции эпоксидной смолы ЭД-20 с кислотными отвердителями. Вопросы химии и химической технологии, 2009, № 1, с. 63 – 66.
21. Lugova G. O., Mykhal'chuk V. M., Brovko A. A., Davidenko V. V., Beloshenko V. A. Viscoelastic and thermal properties of epoxy polymers and epoxy-silica composites cured with anhydride in the presence of metal acetylacetonates. Polymer Journal, 2012, v. 34, issue 4, p. 368 – 376.
22. Kim W.G., Yoon H.G., Lee J.Y. Cure kinetics of biphenyl epoxy resin system using latent catalysts. Journal of Applied Polymer Science, 2001, v. 81, issue 11, p. 2711 – 2720.
23. Smith JDB. Metal acetylacetonates as latent accelerators for anhydride-cured epoxy resins. Journal of Applied Polymer Science. 1981, v. 26, issue 3, p. 979 – 986.
24. Smith J.D. B. Quaternary phosphonium compounds as latent accelerators for anhydride-cured epoxy resins. I. Latency and cure characteristics. Journal of Applied Polymer Science, 1979, v. 23, issue 5, p. 1385 – 1396.
25. Федосеев М.С., Груздев М.С., Державинская Л.Ф. Синтез и свойства эпоксиангидридных полимеров, полученных под действием новых катализаторов – солей 1-бутил-3-метилимидазолия. Перспективные материалы, 2011, № 6, с. 83 – 90.
26. Еселев А.Д., Стокозенко В.Н. Перспективные направления использования клеев за рубежом. Клеи. Герметики. Технологии, 2008, № 11, с. 6 – 10.
27. Зиновьев Е.Г., Ефимов В., Кольцов Н.И. Комплексы кислот Льюиса с трис(галоген)алкилфосфатами — новые отвердители эпоксидных смол. Пластмассы, 2008, № 2, с. 32 – 33.
28. Федосеев М.С., Терешатов В.В., Державинская Л.Ф. Эпоксидные связующие катионного отверждения. Химическая технология, 2008, № 1, с. 26 – 29.
29. Лукашова В.И., Лобачева Д.М. Комплексы фторида бора с кислород- и азотсодержащими соединениями в качестве латентных отвердителей эпоксидных композиций. Пластмассы, 1987, № 94, с. 46 – 48.
30. Patent US6723803 B1 publ. 2004-04-20 C08G59/20; C08G59/22; C08G59/40; C09J163/00 Adhesive of flexible epoxy resin and latent dihydrazide/ Ralph D. Hermansen, Steven E. Lau; Applicant(s) RAYTHEON CO, Application number US19960700133 19960820
31. Кольшкин В.А., Казаков С.И., Кербер М.Л., Горбунов И.Ю. Изучение закономерностей структурирования композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-22 и дициандиамида, модифицированных 2,4-толуиленбис[N,N'-диметилмочевинной] методом ротационной вискозиметрии. Пластмассы, 2006, № 2, с. 9 – 12.
32. Поциус А. Клеи. Адгезия, технологии склеивания. Санкт-Петербург: Профессия, 2007, 271 с.
33. Sedor E.A., Freis R.E., Richards H.J. 1-acyl- and 1,1-diacyl-2,2-dimethylhydrazines. Organic Preparations and Procedures, 1970, no. 2:4, p. 275 – 279.
34. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. Anal. Chemistry, 1957, no. 29 (11), p. 1702 – 1706.
35. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф. Синтез и свойства полимерных материалов, полученных анионной полимеризацией эпоксидных олигомеров. Журнал прикладной химии, 2012, т. 85, № 11, с. 1847 – 1852.
36. Mohseni M., Mirabedini M., Hashemi M., Thompson G.E. Adhesion performance of an epoxy clear coat on aluminum alloy in the presence of vinyl and amino-silane primers. Progress in Organic Coatings, 2006, v. 57, issue 4, p. 307 – 313.
37. Старостина И.А., Нгуен Д.А., Бурдова Е.В., Стоянов О.В. Адгезия полимеров к металлам: новые подходы к оценке поверхностных свойств металлов. Клеи. Герметики. Технологии, 2012, № 7, с. 27 – 30.

References

1. Lee H., Neville K. Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill, New York, 1967, 922 p.
2. Entelis S.G., Evreinov V.V., Kuzaev A.I. *Reaktivno-sposobnye oligomery* [Reactive Oligomers]. Moscow, Khimiya Publ, 1985, 195 p.
3. Steinmann B. Investigations on the curing of epoxy resins with hexahydrophthalic anhydride. Journal of applied polymer science, March 1989, vol. 37, issue 7, pp. 1753 – 1776.
4. Hozin V.G. *Usilenie epoksidnykh polimerov* [Reinforcement of epoxy polymers]. Kazan, Press House Publishers, 2004, 446 p.
5. Petko O.I., Petko I.P. Epoksidnye svyazuyushchie dlya izgotovleniya profilnykh stekloplastikov i tel vrashcheniya [Epoxy binders to produce profiled fiberglass plastics and figures of revolution]. *Plasticheskie massy — International polymer science and technology*, 2008, no. 10, pp. 38 – 39.
6. Zhiltsova S.V., Mikhailchik V.M., Petrova E.M., Savenkova L.A., Perepelitsa A.A. Poluchenie epoksikremnezemnykh kompozitov, otverzhdenykh izometiltetragidroftalevym ангидридом [Preparation of epoxy-silica composites cured with isomethyltetrahydrophthalic anhydride]. *Zhurnal prikladnoy khimii — Russian Journal of applied chemistry*, 2007, vol. 80, no. 3, pp. 479 – 483.
7. Tomilchuk A. Ya., Evtushenko Yu. M., Smotrova S.A., Osipchik V.S. Izuchenie protsessa otverzheniya epoxinovolachnoy smoly ангидридом методом ИК-спектроскопии [FTIR spectroscopy as method to study curing process of epoxy novolac resin with anhydride]. *Plasticheskie massy — International polymer science and technology*, 2010, no. 10, pp. 12 – 19.
8. Tanaka Y., Kakiuchi H. Study of epoxy compounds. Part VI. Curing reactions of epoxy resin and acid anhydride with amine, acid, alcohol, and phenol as catalysts. Journal of Polymer science Part A: General Papers, August 1964, vol. 2, issue 8, pp. 3405 – 3430.
9. Peyser P., Bascom W. D. Kinetics of epoxy resin polymerization using differential scanning calorimetry. Journal of applied polymer science, September 1977, vol. 21, issue 9, pp. 2359 – 2373.
10. Boey F. Y. C., Qiang W. Determining the gel point of an epoxy-hexaanhydro-4-methylphthalic anhydride (МННРА)

- system. Journal of applied polymer science, May 2000, vol. 76, issue 8, pp. 1248 – 1256.
11. Wang Fang, Xiao Jun, Wang Jing-Wen, Li Shu-Qin A Novel imidazole derivative curing agent for epoxy resin: Synthesis, characterization, and cure kinetic. Journal of applied polymer science, 2008, vol. 107, pp. 223 – 227.
 12. Evtushenko Yu. M. Imidazoly v proizvodstve polimerov [Imidazoles in polymer production]. *Khimicheskaya tekhnologiya — Chemical Technology*, 2003, no. 1, pp. 16 – 20.
 13. Lazarev Yu. V. Osnovnyye napravleniya issledovaniy v oblasti ispolzovaniya epoksid-imidazolnykh system. Obzor literatury [Basic research trends in use of imidazole systems. Review of literature]. *Lakokrasochnyye materialy — Russian Journal Paintwork Materials*, 1996, no. 2 – 3, pp. 40 – 43.
 14. Fedoseev M.S., Derzhavinskaya L.F., Strel'nikov V.N. Otverzhdeniye epoksiangidridnykh kompozitsiy v prisutstvii imidazolov [Curing of epoxy-anhydride formulations in the presence of imidazoles]. *Zhurnal prikladnoy khimii — Russian Journal of applied chemistry*, 2010, vol. 83, no. 8, pp. 1408 – 1412.
 15. Bouillon N., Pascault J.-P., Tighzert L. Influence of different imidazole catalysts on epoxy-anhydride copolymerization and on their network properties. Journal of applied polymer science, December 1989, vol. 38, issue 11, pp. 2103 – 2113.
 16. Pilawka R, Maka H. Epoxy adhesive formulations using latent imidazole metal cation complexes. Polish Journal of chemical technology, 2011, vol. 13, issue 1, pp. 63 – 66.
 17. Fedoseev M.S., Zvereva I.V. Issledovaniye imidazolnykh I benzotriazolnykh proizvodnykh v kachestve katalizatorov otverzhdeniya epoksiangidridnykh sbyazuyushchikh [Imidazole and benzotriazole derivatives as catalysts of curing of epoxy-anhydride binders]. *Zhurnal prikladnoy khimii — Russian Journal of applied chemistry*, 2008, vol. 81, no. 5, pp. 836 – 839.
 18. Fedoseev M.S., D.M. Devyaterikov, G.V. Rybina, A.E. Meshechkina. Otverzhdeniye oligodienizoprenuretanepoksidnogo oligomera v prisutstvii aktivnogo plastifikatora 1,2-epoksisiklopentana i ego adduktov s imidazolavi [Curing of oligo(diene-isoprene-urethane-epoxy) oligomer in the presence of active plasticizer, 1,2-epoxycyclopentane, and of its adducts with imidazoles]. *Zhurnal prikladnoy khimii — Russian Journal of applied chemistry*, 2013, vol. 86, no. 9, pp. 1441 – 1446.
 19. Sinelnikova M.A., Volkova E.P., Shved E.N. Vliyaniye sootnosheniya epoksidnaya smola — katalizator na skorost angidridnogo otverzhdeniya ED-20 v prisutstvii BF₃-benzilamin [Influence of epoxy resin/catalyst ratio on rate of anhydride curing of ED-20 resin in the presence of boron trifluoride with benzylamine]. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii — Issues of chemistry and chemical technology*, 2002, no. 3, pp. 115 – 118.
 20. Shved E.N., Oleinik N.M., Sinelnikova M.A., Bepalko Yu. N., Kolodina L.A. Kiniticheskaya i kvantovokhimicheskaya otsenka reaktsionnoy sposobnosti kompleksov aminov s trifloridom bora v reaktsii epoksidnoy smoly ED-20 s kislotnymi otverditelyami [Kinetic and quantum-chemical appraisal of reactive capability of amine complexes with boron trifluoride in reaction of ED-20 epoxy resin with acidic hardeners]. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii — Issues of chemistry and chemical technology*, 2009, no. 1, pp. 63 – 66.
 21. Lugova G. O., Mykhal'chuk V. M., Brovko A. A., Davidenko V. V., Beloshenko V. A. Viscoelastic and thermal properties of epoxy polymers and epoxy-silica composites cured with anhydride in the presence of metal acetylacetonates. Polymer Journal (18181724), 2012, vol. 34, issue 4, pp. 368 – 376.
 22. Kim WG, Yoon HG, Lee JY. Cure kinetics of biphenyl epoxy resin system using latent catalysts. Journal of applied polymer science, 2001, vol. 81, issue 11, pp. 2711 – 2720.
 23. Smith JDB. Metal acetylacetonates as latent accelerators for anhydride-cured epoxy resins. Journal of applied polymer science, 1981, vol. 26, issue 3, pp. 979 – 986.
 24. Smith J. D. B. Quaternary phosphonium compounds as latent accelerators for anhydride-cured epoxy resins. I. Latency and cure characteristics. Journal of applied polymer science, March 1979, vol. 23, issue 5, pp. 1385 – 1396.
 25. Fedoseev M.S., Gruzdev M.S., Derzhavinskaya L.F. Sintez i svoystva epoksiangidridnykh polimerov, poluchennykh pod deystviyem novykh katalizatorov — soley 1-butyl-3-metilimidazoliya [Synthesis and properties of epoxy-anhydride polymers obtained under action of 1-butyl-3-methylimidazolium salts as new catalysts]. *Perspektivnyye materialy — Advanced materials*, 2011, no. 6, pp. 83 – 90.
 26. Eseev A.D., Stokozenko V.N. Perspektivnyye napravleniya ispolzovaniya kleyev za rubezhom [Perspective trends in use of glues abroad]. *Klei. Germetiki. Tekhnologii. — Glues. Sealing Materials. Technologies*, 2008, no. 11, pp. 6 – 10.
 27. Zinoviev E.G., Efimov V., Koltsov N.I. Kompleksy kislot Lyuisa s tris(galogen)alkilfosfatami — novyye otverditeli epoksidnykh smol [Lewis acid complexes with tris(halogen)alkylphosphates as new hardeners for epoxy resins]. *Plasticheskie massy — International polymer science and technology*, 2008, no. 2, pp. 32 – 33.
 28. Fedoseev M.S., Tereshatov V.V., Derzhavinskaya L.F. Epoksidnyye svyazuyushchiye kationnogo otverzhdeniya [Epoxy binders of cation curing]. *Khimicheskaya tekhnologiya — Chemical technology*, 2008, no. 1, pp. 26 – 29.
 29. Lukashova V.I., Lobacheva D.M. Kompleksy florida bora s kislород- I azotsoderzhashchimi soedineniyami v kachestve latentnykh otverditel'ey epoksidnykh kompozitsiy [Boron fluoride complexes with oxygen- and nitrogen-containing compounds as latent hardeners for epoxy compositions]. *Plasticheskie massy — International polymer science and technology*, 1987, no. 94, pp. 46 – 48.
 30. Ralph D. Hermansen, Steven E. Lau. Adhesive of flexible epoxy resin and latent dihydrazide. Patent US6723803

- B1 publ. 2004-04-20 C08G59/20; C08G59/22; C08G59/40; C09J163/00; Applicant(s) RAYTHEON CO, Application number US19960700133 19960820.
31. Kolyshkin V.A., Kazakov S.I., Kerber M.L., Gorbunov I.Yu. Izucheniye zakonomernostey strukturirovaniya kompozitsiy na osnove epoksidnoy smoly ED-22 I ditsiandiamida, modifitsirovannykh 2,4-toluilen-bis(N,N'-dimetilmochevinoy) metodom rotatsionnoy viskozimetrii [Investigation in structuring peculiarities of compositions based on ED-22 epoxy resin with dicyandiamide and modified with 2,4-toluylene-bis-(N,N'-dimethylurea) with use of rotational viscosimetry method]. *Plasticheskie massy — International polymer science and technology*, 2006, no. 2, pp. 9 – 12.
 32. Potsius A. *Klei. Adgeziya, tekhnologii skleivaniya* [Glues. Adhesion, Agglutination Technologies]. Saint-Petersburg, Profession Publ., 2007, 271 p.
 33. Sedor E.A., Freis R.E., Richards H.J. 1-acyl- and 1,1-diacyl-2,2-dimethylhydrazines. Organic preparations and procedures, 1970, no. 2:4, pp. 275 – 279.
 34. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal. chemistry*, 1957, no. 29(11), pp. 1702 – 1706.
 35. Fedoseev M.S., Derzhavinskaya L.F. Sintez I svoystva polimernykh materialov, poluchennykh anionnoy polimerizatsiey epoksidnykh oligomerov [Synthesis and properties of polymeric materials prepared by anionic polymerization of epoxy oligomers]. *Zhurnal prikladnoy khimii — Russian Journal of applied chemistry*, 2012, vol. 85, no. 11, pp. 1753 – 1757.
 36. Mohseni M., Mirabedini M., Hashemi M., Thompson G.E. Adhesion performance of an epoxy clear coat on aluminum alloy in the presence of vinyl and amino-silane primers. *Progress in organic coatings*, 2006, vol. 57, issue 4, pp. 307 – 313.
 37. Starostina I.A., Nguen D.A., Burdova E.V., Stoyanov O.V. Adgeziya polimerov k metallam: novyye podkhody k otsenke poverkhnostnykh svoystv metallov [Adhesion of polymers to metals: new approaches to appraisal of surface properties of metals]. *Klei. Germetiki. Tekhnologii. — Glues. Sealing Materials. Technologies*, 2012, no. 7, pp. 27 – 30.

Статья поступила в редакцию 20.06.2014 г.

Федосеев Михаил Степанович — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук (ИТХ УрО РАН) (614013 Пермь, ул. Королева 3), доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области химии высокомолекулярных соединений и полимерных материалов. E-mail: msfedoseev@mail.ru.

Державинская Любовь Федоровна — ИТХ УрО РАН (г. Пермь), инженер, специалист в области полимерных материалов. E-mail: lfderzhavinskaya@mail.ru.

Батуева Татьяна Дмитриевна — ИТХ УрО РАН (г. Пермь), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области экстракции цветных и редких металлов, сорбции и комплексообразования органических соединений. E-mail: tdbatueva@mail.ru.

Радушев Александр Васильевич — ИТХ УрО РАН (г. Пермь), ведущий научный сотрудник, доктор технических наук, профессор. Специалист в области экстракции цветных и редких металлов, сорбции и комплексообразования органических соединений. E-mail: avradu@mail.ru.

New polymer materials based on epoxy resins and neodecanoic acid N,N'-dimethylhydrazide

M. S. Fedoseev, T. D. Batueva, L. F. Derzhavinskaya, A. V. Radushev

The DSC- and Raman spectroscopy-assisted investigation in curing kinetics of ED-20 epoxy resin via polycondensation and polymerization mechanisms and with use of a new catalyst – neodecanoic acid N,N'-dimethylhydrazide (DMHD) – was conducted. Temperature intervals of reactions were ascertained. Activation energy values and thermal effects of reactions were determined. Time dependence of epoxy compositions' viscosity values enabled to ascertain latency of DMHD. Polymers based on ED-20, UP-643, and DMHD epoxy resins, as well as glue compounds with aluminium were obtained. Physic-mechanical, thermal, and adhesion properties were determined. Enhancement of cohesion and adhesion strength was ascertained.

Key words: epoxy polymers, new catalysts and hardeners, pot life and latency, physic-mechanical and thermal properties, adhesion.

Fedoseev Mikhail — Institute of Technical Chemistry of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (614013, Russia, Perm, Korolev st. 3). Doctor of Technical Science, Leading Research Fellow. Specialist in chemistry of high-molecular compounds and polymeric materials.

Email: msfedoseev@mail.ru.

Batueva Tatiana — Institute of Technical Chemistry of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Perm). Candidate of Chemical Science, Senior Research Fellow. Specialist in fields: extraction of non-ferrous and rare-earth metals, sorption and complex formation of organic compounds. Email: tdbatueva@mail.ru.

Derzhavinskaya Lubov' — Institute of Technical Chemistry of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Perm). Engineer, specialist in chemistry of polymeric materials. Email: lfderzhavinskaya@mail.ru.

Radushev Alexandr — Institute of Technical Chemistry of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Perm). DrSci (Eng), leading research fellow. Specialist in extraction of non-ferrous and rare-earth metals, sorption and complex formation of organic compounds. Email: avradu@mail.ru.