

## **Модифицирование эпоксидных полимерных материалов олеиновой кислотой**

**А. С. Мостовой**

---

Исследована возможность использования олеиновой кислоты в качестве эффективного пластификатора для эпоксидных полимеров. Применение олеиновой кислоты является эффективным способом для создания эпоксидных композиций с улучшенными физико-механическими свойствами — более чем в 6 раз повышается устойчивость эпоксидного композита к изгибающим нагрузкам и более чем в 5 раз возрастает устойчивость к удару, а также повышаются термо- и теплостойкости. В результате проведенных исследований доказано наличие химического взаимодействия между функциональными группами эпоксидного олигомера и олеиновой кислоты. Увеличение выхода карбонизованных структур при введении в эпоксидный состав олеиновой кислоты, приводит к уменьшению выделения летучих продуктов пиролиза в газовую фазу, что обеспечивает снижение горючести эпоксидного композита, которое проявляется в уменьшении потери массы при поджигании на воздухе с 78 до 37 %.

**Ключевые слова:** эпоксидная смола, модификация, пластификатор, эластические свойства, олеиновая кислота.

---

### **Введение**

Одной из быстро развивающихся отраслей химической промышленности является производство полимерных материалов, которые находят самое широкое применение в качестве связующих при производстве полимерных композитов, лаков, клеев, пропиточных и заливочных компаундов [1–7].

Достаточно широко для этих целей используют термореактивные полимеры, в частности, эпоксидные смолы. К преимуществам эпоксидных смол относятся: малая начальная вязкость, хорошая смачиваемость и адгезия к материалам, достаточно быстрое отверждение, даже при комнатной температуре, малая усадка, в сочетании с хорошими показателями по водо- и хемостойкости — все это обеспечивает их успешное использование в качестве герметизирующих и клеевых составов холодного отверждения, заливочных и пропиточных компаундов в разных отраслях производства [1–11].

Ввиду значительной хрупкости и жесткости эпоксидных материалов особую актуальность приобретает проблема повышения их эластичности при сохранении удовлетворительного уровня других физико-механических характеристик [7–11].

Цель данной работы — исследование возможности использования олеиновой кислоты для направленного регулирования физико-химических и физико-механических характеристик эпоксидных полимеров.

### **Материалы и методы исследования**

Составы разрабатывали на основе эпоксидной диановой смолы марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-93). В качестве отвердителя эпоксидного олигомера применяли отвердитель аминного типа — полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ 6-02-594-85), способный формировать трехмерную сетчатую структуру в отсутствие нагрева.

Для пластификации эпоксидных композитов использовали олеиновую кислоту (ОК) (ТУ 9145-172-4731297-94), содержащую в молекуле только одну ненасыщенную связь.

Олеиновая кислота,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  — мононенасыщенная жирная кислота, относится к группе Омега-9 ненасыщенным жирным кислотам.

По физическим свойствам олеиновая кислота представляет собой бесцветную вязкую жидкость с температурой плавления от 13,4 до 16,3 °С в зави-

симости от модификации, с температурой кипения 286 °С и плотностью 0,895 г/см<sup>3</sup>. Олеиновая кислота растворяется в органических растворителях, но нерастворима в воде. Олеиновая кислота является наиболее распространенной в природе ненасыщенной жирной кислотой и содержится во многих растительных и животных жирах в виде сложных эфиров — глицеридов. Она содержится в подсолнечном и оливковом масле, в говяжьем и свином жире. Олеиновую кислоту и ее производные применяют в качестве компонентов моющих средств, лаков, олиф, эмульгаторов, как пластификаторы. Высшие жирные карбоновые кислоты также применяются в строительстве [12].

Под действием кислорода воздуха и УФ-облучения происходит окисление ненасыщенных соединений. Продукты окисления инициируют полимеризацию ненасыщенных соединений — так происходит, например, в подсолнечном масле. Кислоты с одной двойной связью могут окисляться в тонких пленках кислородом воздуха, но не способны образовывать сетчатые структуры [13].

Применяли следующие методы исследования для определения: разрушающего напряжения при изгибе [ГОСТ 4648-71]; ударной вязкости [ГОСТ 4647-80]; твердости по Бринеллю [ГОСТ 4670-91]; теплостойкости по Вика [ГОСТ 15088-83]; потери массы образца при поджигании на воздухе (метод “Огневого трубы”) [ГОСТ 21793-76]; химическое взаимодействие компонентов — методом инфракрасной спектроскопии (ИК) на приборе “Nicolet 380” с приставкой “НПВО” и призмой ZnSe. Образцы готовили в виде таблеток, полученных прессованием при давлении 2 МПа из смеси, содержащей 4 мг образца и 200 мг бромистого калия, толщиной 1 мм. Исследования проводили в области длин волн 600–4000 см<sup>-1</sup>; изменение массы, скорости изменения массы и величин тепловых эффектов при нагреве образцов — методом термогравиметрического анализа с использованием дериватографа системы “Паулик – Паулик – Эрдей” фирмы MOM марки Q-1500D, [ГОСТ 29127-91].

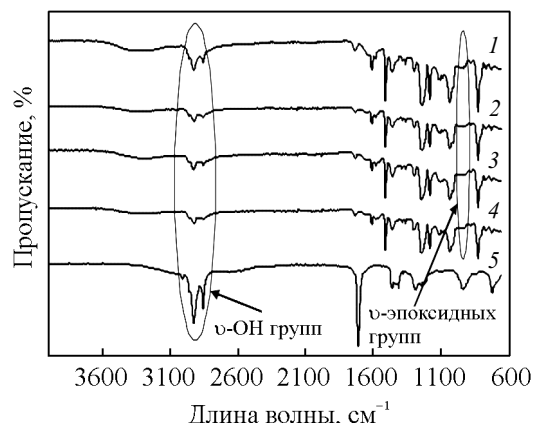
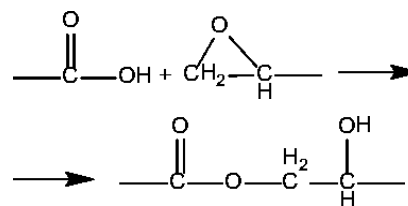


Рис. 1. ИК-спектры образцов: 1 – 100 ЭД-20 + 15 ПЭПА; 2 – 100 ЭД-20 + 10 ОК + 15 ПЭПА; 3 – 100 ЭД-20 + 15 ОК + 15 ПЭПА; 4 – 100 ЭД-20 + 20 ОК + 15 ПЭПА; 5 – ОК.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

В процессе отверждения композиции при температурах 110 – 120 °С происходит реакция этерификации между эпоксидными группами и карбоксильными группами по схеме [14]:



Наличие химического взаимодействия между функциональными группами олеиновой кислоты и эпоксидного олигомера доказано методом ИК-спектроскопии (рис. 1). В ИК-спектрах составов, содержащих олеиновую кислоту, значительно сокращается пик колебания гидроксильных групп (при 3000 – 2800 см<sup>-1</sup>) и эпоксидных групп (при 930 – 910 см<sup>-1</sup>), что доказывает наличие химического взаимодействия между компонентами. Также доказательством наличия химического взаимодействия служит высокая

Таблица 1

Влияние олеиновой кислоты на свойства эпоксидного полимера

Состав композиции, масс.ч., отвержденной 15 масс.ч. ПЭПА	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	Твердость по Бринеллю, МПа	Теплостойкость по Вика, °С	Степень отверждения, %
100 ЭД-20	17	3	225	86	99
100 ЭД-20 + 10 ОК	92	13	209	148	98
100 ЭД-20 + 15 ОК	105	17	165	140	97
100 ЭД-20 + 20 ОК	68	10	135	138	93

Примечание: коэффициент вариации по свойствам 3 – 5 %.

Физико-химические свойства эпоксидных композитов

Состав композиции, масс.ч., отвержденной 15 масс.ч. ПЭПА	Начальная температура пиролиза, °С	Выход карбонизованных структур, масс. % (при $T_k^*$ , °С)	Потери массы при поджигании на воздухе, %
100 ЭД-20	200	40 (390)	78
100 ЭД-20 + 10 ОК	240	63 (400)	43
100 ЭД-20 + 15 ОК	260	65 (410)	37
100 ЭД-20 + 20 ОК	240	61 (400)	40

\* —  $T_k$  — конечная температура основной стадии пиролиза.

степень отверждения, составляющая 98, 97 и 93 %, при содержании олеиновой кислоты в количестве 10, 15 и 20 масс. ч., соответственно (табл. 1).

В результате реакции этерификации между эпоксидными группами и карбоксильными группами образуется эфирная связь С–О–С, которая стабильна к действию большинства кислот, как органических, так и неорганических, и щелочей и характеризуется большей теплостойкостью [15].

Проведенные исследования показывают, что при введении в эпоксидный полимер олеиновой кислоты значительно, на 60%, увеличивается теплостойкость по Вика, табл. 1.

В табл. 1 показано влияние олеиновой кислоты (от 10 до 20 масс.ч.) на свойства эпоксидного композита. Выбор оптимального количества олеиновой кислоты проводили по показателям устойчивости к статическому изгибу и ударной вязкости, как наиболее полно отражающим влияние пластификаторов на эластические свойства композиций.

По данным критериям выбора, рациональным является содержание олеиновой кислоты в количестве 15 масс.ч. (табл. 1), так как при этом достигаются максимальные значения исследуемых свойств.

При дальнейшем увеличении содержания олеиновой кислоты снижается устойчивость композитов к изгибающим и ударным нагрузкам, а также происходит миграция олеиновой кислоты на поверхность отвержденного образца.

Анализ физико-механических свойств показывает, что введение 15 масс.ч. олеиновой кислоты повышает более чем в 6 раз устойчивость эпоксидного композита к изгибающим нагрузкам и более чем в 5 раз устойчивость к удару (табл. 1).

Представленные данные показывают возможность использования олеиновой кислоты для повышения ударных характеристик и прочности при изгибе материалов на основе эпоксидного олигомера.

Из табл. 1 видно, что добавление олеиновой кислоты незначительно снижает степень отверждения, при этом происходит также уменьшение твердости композитов на основе эпоксидной смолы.

По-видимому, при взаимодействии функциональных групп олеиновой кислоты с эпоксидными группами происходит увеличение расстояния между реакционными центрами, что и приводит к снижению степени отверждения и твердости композиций.

По данным термогравиметрического анализа введение в эпоксидный полимер олеиновой кислоты повышает его термостойкость, что проявляется в смещении температурного интервала деструкции композиций в область более высоких температур (табл. 2).

Увеличение выхода карбонизованных структур при введении в эпоксидный состав олеиновой кислоты, приводит к уменьшению выделения летучих продуктов пиролиза в газовую фазу, что обеспечивает снижение горючести эпоксидного композита, которое проявляется в уменьшении потери массы при поджигании на воздухе с 78 до 37 % (табл. 2).

## Заключение

Применение олеиновой кислоты в качестве пластификатора для эпоксидного полимера является эффективным способом для создания композиций с улучшенными физико-механическими свойствами — более чем в 6 раз повышается устойчивость эпоксидного композита к изгибающим нагрузкам и более чем в 5 раз возрастает устойчивость к удару, а также повышенной термо- и теплостойкостью.

## Литература

1. Kumara R., Kumarb K., Sahooc P., Bhowmika S. Study of mechanical properties of wood dust reinforced epoxy composite. *Procedia Materials Science*, 2014, no. 6, p. 551 – 556.
2. Radoman T.S., Dzunuzovic J.V., Jeremic K.B., Grgur B.N., Milicevic D.S., Popovic I.G., Dzunuzovic E.S. Improvement of epoxy resin properties by incorporation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles surface modified with gallic acid esters. *Materials and Design*, 2014, no. 62, p. 158 – 167.
3. Qian Lijun, Yong Qiu, Nan Sun, Menglan Xu, Guozhi Xu, Fei Xin, Yajun Chen. Pyrolysis route of a novel flame

- retardant constructed by phosphaphenanthrene and triazine-trione groups and its flame-retardant effect on epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, no. 107, p. 98 – 105.
4. Улегин С.В., Кадыкова Ю.А., Артеменко С.Е., Демидова С.А. Наполненные базальтом эпоксидные композиционные материалы. *Пластические массы*, 2013, № 2, с. 31 – 33.
  5. Мостовой А.С., Панова Л.Г., Санукова А.А., Плакунова Е.В. Исследование процессов при пиролизе и горении модифицированных эпоксидных полимеров. *Известия Южного федерального университета. Технические науки*, 2013, вып. 145, № 8, с. 17 – 21.
  6. Кадыкова Ю.А., Улегин С.В., Фархутдинова Э.Г., Сотник В.А. Полимерматричные композиционные материалы на основе эпоксидной матрицы, наполненной дисперсным базальтом. *Вестник Саратовского государственного технического университета*, 2012, т. 4, № 1, с. 97 – 99.
  7. Мостовой А.С., Плакунова Е.В., Панова Л.Г. Разработка огнестойких эпоксидных композиций и исследование их структуры и свойств. *Перспективные материалы*, 2014, № 1, с. 37 – 43.
  8. Плакунова Е.В., Татаринцева Е.А., Мостовой А.С., Панова Л.Г. Структура и свойства эпоксидных термореактопластов. *Перспективные материалы*, 2013, № 3, с. 57 – 62.
  9. Мостовой А.С., Плакунова Е.В., Панова Л.Г. Разработка составов и исследование свойств пожаробезопасных эпоксидных компаундов. *Дизайн. Материалы. Технология*, 2012, т. или вып. 25, № 5, с. 135 – 137.
  10. Мостовой А.С., Плакунова Е.В., Панова Л.Г. Модифицированные эпоксидные смолы как перспективные связующие полимерных композиционных материалов. *Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности*, 2011, № 2, с. 34 – 37.
  11. Мостовой А.С., Плакунова Е.В., Панова Л.Г. Новые эпоксидные композиции на основе полититанатов калия. *Пластические массы*, 2012, № 3, с. 33 – 35.
  12. Дмитренко А.И., Никулин С.С., Грачева А.С. Исследование свойств древесины, обработанной олеиновой кислотой, с использованием методов оптимизации эксперимента. *Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика*, 2014, № 2-1, с. 322 – 327.
  13. Лившиц Р.М. *Заменители растительных масел в лакокрасочной промышленности*. М.: Химия, 1987, 160 с.
  14. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучев Р.В. *Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции*. Киев: Наука, 1990, 200 с.
  15. Мийченко И.П. *Технология полуфабрикатов полимерных материалов*. СПб.: Научные основы и технологии, 2012, 374 с.

## References

1. Rahul Kumara, Kausik Kumarb, Prasanta Sahooc, Sumit Bhowmika. Study of mechanical properties of wood dust reinforced epoxy composite. *Procedia Materials Science*, 2014, no. 6, pp. 551 – 556.
2. Tijana S. Radoman, Jasna V. Dzunuzovic, Katarina B. Jeremic, Branimir N. Grgur, Dejan S. Milicevic, Ivanka G. Popovic, Enis S. Dzunuzovic. Improvement of epoxy resin properties by incorporation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles surface modified with gallic acid esters. *Materials and Design*, 2014, no. 62, pp. 158 – 167.
3. Lijun Qian, Yong Qiu, Nan Sun, Menglan Xu, Guozhi Xu, Fei Xin, Yajun Chen. Pyrolysis route of a novel flame retardant constructed by phosphaphenanthrene and triazine-trione groups and its flame-retardant effect on epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, no. 107, pp. 98 – 105.
4. Ulegin S.V., Kadykova Yu.A., Artemenko S.E., Demidova S.A. Napolnennye bazaltom epoksidnye kompozicionnye materialy [Epoxy composition materials filled with basalt]. *Plasticheskie massy — Plastics*, 2013, no. 2, pp. 31 – 33.
5. Mostovoi A.S., Panova L.G., Sanukova A.A., Plakunova E.V. Issledovanie protsessov pri pirolize i gorenii modifitsirovannykh epoksidnykh polimerov [Study of pyrolysis and combustion processes of modified epoxy resins]. *Izvestiya Yuzhnogo Federalnogo Universiteta. Tekhnicheskie nauki — The News of Southern Federal University. Engineering sciences*, 2013, no. 8, pp. 17 – 21.
6. Kadykova Yu.A., Ulegin S.V., Farxutdinova E.G., Sotnik V.A. Polimermatrichnye kompozicionnye materialy na osnove epoksidnoj matricy, napolnennoj dispersnym bazaltom [Polymermatrix composite materials based on epoxy matrix of filling dispersive basalts]. *Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo texnicheskogo universiteta — Bulletin of Saratov State technical University*, 2012, vol. 4, no. 1, pp. 97 – 99.
7. Mostovoi A.S., Plakunova E.V., Panova L.G. Razrabotka ognestojkix epoksidnyx kompozicij i issledovanie ix struktury i svojstv [Development of flame retardant epoxy composites and study of their structure and properties]. *Perspektivnye materialy — Advanced materials (in Rus)*, 2014, no. 1, pp. 37 – 43.
8. Plakunova E.V., Tatarinceva E.A., Mostovoi A.S., Panova L.G. Struktura i svojstva epoksidnyx termoreaktoplastov [Structure and properties of epoxy thermosets]. *Perspektivnye materialy — Advanced materials (in Rus)*, 2013, no. 3, pp. 57 – 62.
9. Mostovoi A.S., Plakunova E.V., Panova L.G. Razrabotka sostavov i issledovanie svoystv pozharobezopasnykh epoksidnykh kompaundov [Compositions development and study of flameproof epoxy compositions properties]. *Dizajn. Materialy. Texnologiya — Desing. Materials. Technology*, 2012, no. 5 (25), pp. 135 – 137.
10. Mostovoi A.S., Plakunova E.V., Panova L.G. Modifitsirovannye epoksidnye smoly kak perspektivnye svyazuyushhie polimernyx kompozicionnyx materialov [Modified epoxy resins as the perspective matrixes for polymer composite materials]. *Izvestiya Vuzov*.

- Technologiya legkoj promyshlennosti — The News of higher educational institutions. Technology of light industry*, 2011, no 2, pp. 34 – 37.
11. Mostovoi A. S., Plakunova E. V., Panova L. G. Novye epoksidnye kompozicii na osnove polititanatov kaliya [New epoxy compositions based on potassium polytitanate]. *Plasticheskie massy — Plastics*, 2012, no. 3, pp. 33 – 35.
  12. Dmitrenkov A.I., Nikulin S.S., Gracheva A.S. Issledovanie svojstv drevesiny, obrabotannoj oleinovoju kislotoju, s ispolzovaniem metodov optimizacii eksperimenta [Investigation of the properties of wood treated with oleic acid using the methods of experiment optimization]. *Aktualnye napravleniya nauchnyx issledovanij XXI veka: teoriya i praktika — Scientific research trends of the XXI century: Theory and practice (in Rus)*, 2014, no. 2-1, pp. 322 – 327.
  13. Livshic R.M. *Zameniteli rastitelnyx masel v lakokrasochnoj promyshlennosti* [Substitutes of vegetable oils in the paint industry]. Moscow, Chemistry Publ., 1987, 160 p.
  14. Zajcev Yu.S., Kochergin Yu.S., Pakter M.K., Kuchev R.V. *Epoksidnye oligomery i kleevyje kompozicii* [Epoxy oligomers and adhesive composition]. Kiev, Nauka Publ., 1990, 200 p.
  15. Mijchenko I.P. *Tekhnologiya polufabrikatov polimernyh materialov* [The technology of semi-finished plastics]. Saint Petersburg, Nauchnye osnovy i tehnologii Publ., 2012. 374 p.

*Статья поступила в редакцию 24.10.2014 г.*

*Mostovoj Anton Stanislavovich — Энгельский технологический институт филиал ФГБОУ ВПО “Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.” (413100, Саратовская обл., г. Энгельс, площадь Свободы, д. 17), кандидат технических наук, заведующий лабораторией, специалист в области создания эпоксидных композитов с высокими эксплуатационными свойствами. E-mail: Mostovoy19@rambler.ru.*

---

## **Possibility of oleic acid use as effective plasticizer for epoxy polymers**

**A. S. Mostovoy**

The possibility of using oleic acid as an effective plasticizer for epoxy polymers was investigated. The use of oleic acid is an effective way to generate epoxy compositions with improved physical and mechanical properties — more than 6-fold increased resistance epoxy composite to bending loads and a more than 5-fold increased resistance to impact, as well as increased thermal and heat resistance. The studies demonstrated the presence of the chemical interaction between functional groups of the epoxy oligomer and oleic acid. Increase in the yield of carbonized structures when introduction in a epoxy composition of oleic acid, reduces release of volatile pyrolysis products in the gas phase, which reduces the flammability of the epoxy composite, which appears to reducing the loss of mass when ignited in air from 78 to 37 %.

**Keywords:** Epoxy resin, modification, plasticizer, elastic properties, oleic acid.

---

*Mostovoy Anton — Engels Technological Institute, branch of Gagarin Saratov State Technical University (413100, Saratov region, Engels, Liberty Square, 17), PhD, head of laboratory, specialist in creation of epoxy composites with high operational properties. E-mail: Mostovoy19@rambler.ru.*