

МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИАМИННЫХ ПОЛИМЕРОВ ОЛИГОГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНАМИ

**И.Н. Сенчихин^{1,@}, старший научный сотрудник, Е.С. Жаворонок²,
старший научный сотрудник, Е.В. Харитонова¹, техник 1-й категории,
В.И. Ролдугин¹, заведующий лабораторией**

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, 119071 Россия

²Кафедра биотехнологии и промышленной фармации,
Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Москва, 119571 Россия

@Автор для переписки, e-mail: isenchikhin.ras@gmail.com

Исследованы способы введения водорастворимого биоцидного модификатора – гидрохлорида олигогексаметиленгуанидина в эпоксиаминные системы. Очевидным способом является введение этого модификатора в водоразбавляемые эпоксиаминные системы, однако отвержденные системы такого рода должны иметь сниженные механические показатели. Введение гидрохлорида олигогексаметиленгуанидина в эпоксиаминные системы в виде растворов в органических растворителях позволяет получить гомогенные системы, однако их использование ограничено наличием летучего растворителя. Наконец, хорошими перспективами обладает введение гидрохлорида олигогексаметиленгуанидина в эпоксиаминную систему в виде раствора в водорастворимом аминном отвердителе. Показано, что исследуемый модификатор хорошо растворяется в этилендиаминах, но плохо растворим в олигооксипропилендиаминах. Установлено, что в гомогенной системе этот модификатор способен химически взаимодействовать с ЭО уже при 22°С, с образованием эластичного нерастворимого материала. В эпоксиаминной системе, дополнительно содержащей более активный отвердитель (этилендиамин), олигогексаметиленгуанидин выступает в роли пластификатора или флексибилизатора, значительно снижая температуру стеклования матрицы (с 53 до 37°С).

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, диамин, олигогексаметиленгуанидин, растворимость, отверждение, пластификация.

MODIFICATION OF EPOXY-AMINE POLYMERS BY OLIGOHEXAMETHYLENEGUANIDINES

I.N. Senchikhin^{1,@}, E.S. Zhavoronok², E.V. Kharitonova¹, V.I. Roldugin¹

¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS,
Moscow, 119071 Russia

²Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

@Corresponding author e-mail: isenchikhin.ras@gmail.com

Methods of introducing a water-soluble biocide modifier, oligohexamethyleneguanidine hydrochloride, into epoxy-amine systems were studied. The obvious way is the introduction of the modifier in the waterborne epoxy-amine systems. However, this leads to cured systems with reduced mechanical properties. Introduction of oligohexamethyleneguanidine hydrochloride solutions in organic solvents into epoxy-amine systems allows obtaining a homogeneous system, but their application is limited by the presence of a volatile solvent. Finally, introduction of oligohexamethyleneguanidine hydrochloride solutions in a water-soluble amine curing agent into epoxy-amine systems has good prospects. It is shown that the analyzed modifier has good

solubility in ethylenediamine, but poor solubility in oligo-oxypropylenediamine. It was found that the modifier is capable of interacting chemically with epoxy resins at 22°C to form an elastic insoluble material. In an epoxy-amine system with a more active hardener (ethylenediamine) oligohexamethyleneguanidine hydrochloride acts as a plastifier (flexibilizer). This significantly reduces the glass transition temperature of the matrix (from 53 to 37°C).

Keywords: epoxy resin, diamine, oligohexamethyleneguanidine, solubility, curing, plastification.

Введение

Модификация эпоксидных олигомеров (ЭО) и составов на их основе в настоящее время является основным способом направленного улучшения их свойств [1–3]. В качестве модификаторов ЭО используют огромное количество неорганических и органических веществ, в том числе олигомеров и полимеров. Особый интерес вызывают модификаторы, обладающие реакционноспособными по отношению к ЭО и/или отвердителю фрагментами. Это позволяет им химически связываться с полиэпоксидной матрицей, в результате чего модифицирующий эффект заметно усиливается [4–6]. Новыми интересными модификаторами такого рода могут быть олигогексаметиленгуанидины (ОГМГ) – биоцидные вещества с удачным сочетанием антимикробных, токсикологических и физико-химических свойств [7, 8]. Введение таких олигомеров в эпоксидные композиции позволило бы заметно улучшить стойкость отвержденных составов к различным микроорганизмам, причем закрепление фрагментов ОГМГ в эпоксидной сетке обеспечило бы стойкий длительный эффект. Однако в открытой литературе информация об эпоксидных материалах, модифицированных ОГМГ, крайне ограничена – одним из немногих источников являются работы [9, 10]. В этой связи большой научный и практический интерес представляет исследование модификации эпоксидных систем ОГМГ и создание новых модифицированных композиций на их основе, чему и посвящена настоящая работа.

Экспериментальная часть

В качестве основных объектов исследования использовали диановый ЭО – Epikote 828 (Hexion) с $M_n=376$ и средней функциональностью по эпоксидным группам $f_{\text{ЭП}}=1.99$ и алифатический ЭО – полиглицидиловый эфир олигооксипропиленetriола Лапроксид 703 (Макромер) с $M_n=742$ и $f_{\text{ЭП}}=2.43$ (характеристики определены по ЯМР-методике, изложенной в [11]). В качестве модификатора был выбран гидрохлорид олигогексаметиленгуанидина ОГМГ-Гх (Фарма-Покров) с $M_n=951$ и средним количеством разветвлений на молекулу 0.47 экв/моль (характеристики определены по ЯМР-методике, изложенной в [12]). В качестве отвердителей модифицированного ЭО использовали диамины различной природы: этилендиамин с $M_{\text{NH}}=15.0$ (ч.д.а., Aldrich)

и олигооксипропилендиамин Jeffamine D-230 с $M_{\text{NH}}=57.6$ (Huntsman). В ряде случаев дополнительно использовали водорастворимые органические растворители: ацетон (х.ч.), тетрагидрофуран (х.ч.), диметилсульфоксид (х.ч.), диметилформамид (х.ч.), этиловый спирт (х.ч.).

Растворы исходных компонентов друг в друге готовили путем механического перемешивания, в отдельных случаях интенсифицируя его с помощью ультразвуковой обработки в ванне Elma D-78224 Singen-Htw при частоте 35 кГц в течение 15 мин. Оценку растворимости вели визуально и с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии. Диановый ЭО перед использованием предварительно выдерживали при 60°C в течение 3 ч в вакуумном термощкафу для удаления возможных кристаллитов, с последующим охлаждением до 22°C.

Образцы для отверждения представляли собой смеси ЭО или их смеси со стехиометрическим количеством диамина, введенным в расчете на общее содержание эпоксидных групп, в присутствии модификатора, введенного различным образом. Отверждение проводили при 22°C, считая временем начала реакции момент смешения отвердителя и ЭО.

Термограммы ДСК получали с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC Q-100 (TA Instruments, США) в диапазоне от –85 до 200°C в атмосфере аргона при скорости 10 град./мин; обработку экспериментальных данных выполняли с помощью пакета программ TA Universal Analysis 2000 (V4.5A).

Результаты и их обсуждение

Как известно, олиго- и полигексаметиленгуанидины (и, тем более, их соли типа гидрохлоридов) представляют собой гидрофильные вещества [7]. По этой причине они хорошо совместимы с водоразбавляемыми полимерными составами и водными дисперсиями олиго- и полимеров. Однако при смешении ОГМГ с гидрофобными веществами, к которым относятся и ЭО, возникают значительные трудности. Так, смешение ОГМГ-Гх с Epikote 828, Лапроксид 703 или их бинарной смесью 1: 1 (мас.ч.) в течение 2 ч в интервале температур 20–140°C, в том числе, в условиях ультразвуковой обработки (при частоте 35 кГц в течение 15 мин) не привело к заметному растворению ОГМГ: содержание растворенного вещества в ЭО составляло менее 0.1% мас.

Для гомогенного введения ОГМГ-Гх в эпоксиаминные составы нами было исследовано три подхода:

- растворение ОГМГ в воде, с последующим введением этого раствора в водоразбавляемые эпоксиаминные аддукты, способные отверждаться;
- растворение ОГМГ в гидрофильном органическом растворителе, с последующим введением этого раствора в ЭО, их смеси или неотвержденные эпоксиаминные системы;
- растворение ОГМГ в аминном отвердителе, с последующим совмещением с ЭО или их смесями.

Совмещение водных растворов ОГМГ с водоразбавляемыми эпоксиаминными аддуктами. Одним из очевидных способов введения ОГМГ в эпоксиаминные системы, как уже было отмечено выше, является использование водоразбавляемых эпоксиаминных систем. Подобными системами могут быть предлагаемые на рынке водные дисперсии ЭО в сочетании с водоразбавляемыми аминными отвердителями, не нарушающими стабильность дисперсии, а также обычные ЭО в сочетании с эмульгирующими полиаминами, выступающими не только в роли отвердителя ЭО, но и как ПАВ для него. Такие отвердители, как правило, включают в свой состав неионогенные полярные фрагменты (например, оксипропиленовые) – это позволяет надеяться, что аддукты олигооксипропилендиаминов и ЭО могут быть компонентами указанных отвердителей.

На основании предварительно проведенных исследований [13, 14] известно, что гелеобразование в системе Epikote 828 – Jeffamine D-230 наступает при степени превращения эпоксидных групп ~40%. Поэтому, в соответствии с [15], можно считать, что аддукты Epikote 828 – Jeffamine D-230 не являются сетчатыми при избытке амина свыше 0.6 моль/моль смеси. Однако при комнатной температуре даже такие аддукты достаточно вязки (1.5–7.0 Па с при 22°C) и плохо растворимы в воде (несмотря на то, что сам амин хорошо растворяется в ней), что препятствует введению ОГМГ-Гх в эпоксиаминную систему этим способом. Отметим, что помимо этого, водоразбавляемые системы, как правило, имеют более низкие механические характеристики и повышенную усадку, по сравнению с водорастворимыми [16, 17]. Это снижает привлекательность исследуемого подхода для дальнейшей разработки.

Растворение ОГМГ в гидрофильных органических растворителях. Более простым и традиционным способом введения плохо совместимого модификатора в полимерную матрицу является его предварительное растворение в низкомолекулярном растворителе. Нами была исследована растворимость ОГМГ-Гх в ряде водорастворимых органических растворителей (таблица), причем оказалось, что лучше всего он растворяется в диметилсульфоксиде и этаноле. Отметим, что 10% мас. спиртовой раствор

ОГМГ-Гх хорошо совместим с Epikote 828, причем при выдерживании этой системы в течение 7 сут. при 22°C формируется твердая эластичная масса с температурой стеклования 11.5°C (по данным ДСК при $w^*=10$ К/мин). Это указывает на протекание химического взаимодействия ОГМГ с ЭО, которое, по всей видимости, осуществляется, прежде всего, по реакции эпоксидных групп ЭО с аминогруппами гексаметилендиаминовых концевых фрагментов ОГМГ.

Растворимость ОГМГ-Гх в органических растворителях при 22°C

Растворитель	Растворимость, г/мл
Ацетон	н/р
Диметилформамид	н/р
Тетрагидрофуран	0.0066
Диметилсульфоксид	0.0696
Этанол	0.1049

Таким образом, этот путь введения ОГМГ в состав эпоксиаминной системы обладает хорошей перспективой, хотя его значительным недостатком является использование летучего органического растворителя. Последнее обстоятельство может осложнить применение эпоксиаминных систем, модифицированных ОГМГ, в качестве «зеленых» (экологически благоприятных) материалов, а также спровоцировать повышенную усадку за счет испарения растворителя.

Растворение ОГМГ в аминном отвердителе. Отметим, что амины сами по себе являются гидрофильными и, зачастую, водорастворимыми веществами, поэтому вероятность хорошей растворимости ОГМГ в них высока. Однако исследования показали, что, несмотря на то, что и этилендиамин (ЭДА), и Jeffamine D-230 хорошо растворяются в воде (растворимость при 22°C не хуже 0.4 г/мл), ОГМГ-Гх растворим только в первом из них. Поэтому для дальнейших исследований использовали 70% мас. раствор ОГМГ-Гх в ЭДА. Оказалось, что он хорошо (без помутнения) совмещается с диановым ЭО Epikote 828, причем закономерности отверждения такого состава, по-видимому, принципиально не отличаются от закономерностей отверждения немодифицированной эпоксиаминной системы. Так, на термограммах ДСК (рис. 1) регистрируется мономодальный экзотермический пик с максимумом в области 105°C и тепловыми эффектами 434 и 353 Дж/г для исходной и модифицированной систем соответственно. Температуры начала (~35°C) и максимума (~105°C) этого экзопика практически не изменяются при введении ОГМГ-Гх, что указывает на его малое участие в процессах отверждения. Отметим, что и модифицированная, и немодифицированная системы до начала отверждения характеризуются единствен-

ной температурой T_g стеклования (-26.8 и -31.2°C , соответственно), что косвенно указывает на полное растворение ОГМГ-Гх в эпоксиаминной системе. При этом T_g модифицированной композиции немно-

го выше, что связано, по всей видимости, с образованием дополнительных водородных связей в системе за счет первичных и вторичных аминогрупп, входящих в состав молекулы ОГМГ-Гх.

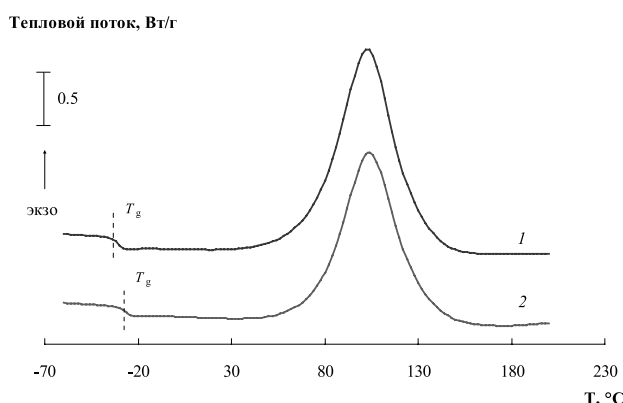


Рис. 1. Термограммы ДСК исходно неотвержденной немодифицированной (1) и модифицированной 5% мас. ОГМГ-Гх (2) эпоксиаминной системы Epikote 828 – этилендиамин.

Термограммы ДСК полностью отвержденных составов (рис. 2) также характеризуются единственной предельной температурой стеклования (определенной по термограммам, полученным при повторном сканировании недоотвержденных образцов): 53°C для немодифицированной эпоксиаминной системы и 37°C – для

модифицированной ОГМГ-Гх (для сравнения, температура стеклования исходного ОГМГ-Гх составляет 65°C). Это свидетельствует об отсутствии выделения ОГМГ-Гх в отдельную фазу при отверждении: таким образом, он выступает в качестве пластификатора или флексибилизатора эпоксиаминной матрицы.

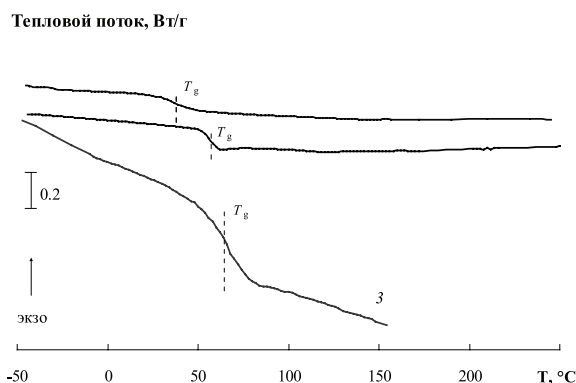


Рис. 2. Термограммы ДСК полностью отвержденной немодифицированной (1) и модифицированной 5% мас. ОГМГ-Гх (2) эпоксиаминной системы Epikote 828 – этилендиамин, а также исходного ОГМГ-Гх (3).

Следует отметить, что отверждение диановых ЭО с невысокой молекулярной массой (таких, как Epikote 828) короткоцепочечными диаминами (в данном случае – этилендиамином) ведет к получению достаточно жестких и хрупких изделий [15]. С этой точки зрения, их модификация ОГМГ, помимо придания биоцидных свойств, потенциально улучшит еще и механические показатели. Основной проблемой в данном случае является расширение ассортимента и поиск других гидрофильных отвердителей ЭО, способных растворять ОГМГ.

Заключение

Исследованы способы введения водорастворимого биоцидного модификатора – гидрохлорида олигогекса-

метилenguанидина в эпоксиаминные системы. Показано, что в гомогенной системе этот модификатор способен химически взаимодействовать с ЭО уже при 22°C , с образованием эластичного нерастворимого материала. В эпоксиаминной системе, дополнительно содержащей более активный отвердитель, ОГМГ выступает в роли пластификатора или флексибилизатора, значительно снижая температуру стеклования матрицы (с 53 до 37°C).

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 15-38-70052 мол_а_мос).

Список литературы:

1. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: ПИК «Дом печати», 2004. 446 с.
2. Epoxy Polymers. New Materials and Innovations / ed. by J.-P. Pascault and R.J.J. Williams. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. 390 p.
3. Petrie E.M. Epoxy Adhesive Formulations. New York, Chicago, San Francisco, Lisbon, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, San Juan, Seoul, Singapore, Sydney, Toronto: McGraw-Hill, 2006. 530 p.
4. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. Киев: Наукова думка, 1990. 200 с.
5. Истомина Т.С., Тиунова Т.Г., Борисова И.А., Ощепкова Т.Е., Якушев Р.М. // Вестник Концерна ПВО «Алмаз-Антей». 2015. № 1. С. 94–98.
6. Li Ch., Liu M.-H., Liu Zh.-Y., Qing M.-L., Wang G. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2014. V. 116. P. 411–416.
7. Воинцева И.И., Гембицкий П.А. Полигуанидины – дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы. М.: ЛКМ-пресс, 2009. 303 с.
8. Кедик С.А. // Минеральные и питьевые воды. 2012–2013. № 2. С. 80–81.
9. Светлов Д.А. Разработка биостойких композиционных материалов с биоцидными добавками, содержащими гуанидин: дис. ... канд. техн. наук. Пенза: Мордовский гос. у-т им. Н.П. Огарева, 2008. 218 с.
10. Старцев О.В., Махоньков А.Ю., Молоков М.В., Ерофеев В.Т., Гудожников С.С. // Фундаментальные исследования. 2014. № 5. С. 1177–1182.
11. Жаворонок Е.С., Панов А.В., Чалых А.Е., Колесникова Е.Ф. // Пласт. массы. 2009. № 6. С. 23–27.
12. Кедик С.А., Бочарова О.А., Ха Кам Ан, Панов А.В., Седишев И.П., Жаворонок Е.С., Тимофеева Г.И., Суслов В.В., Бексаев С.Г. // Хим.-фарм. журнал. 2010. Т. 44. № 10. С. 40–45.
13. Чалых А.Е., Жаворонок Е.С., Колесникова Е.Ф., Костина Ю.В., Бондаренко Г.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2011. Т. 53. № 8. С. 1464–1473.
14. Жаворонок Е.С., Чалых А.Е., Колесникова Е.Ф., Котомин С.В. // Высокомолек. соед. Б. 2013. Т. 55. № 8. С. 1134–1139.
15. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимерные композиции. М.: Химия, 1982. 232 с.
16. Wegmann A. // Progr. Org. Coat. 1997. V. 32. P. 231–239.
17. Jackson M.L., Love B.J., Hebner S.R. // J. Mater. Sci. Mater. Electronics. 1999. V. 10. P. 71–79.

References:

1. Khozin V.G. Strengthening of epoxy polymers. Kazan: PIK «Dom Pechati», 2004. 446 p. (in Russ.).
2. Epoxy Polymers. New Materials and Innovations, ed. by J.-P. Pascault and R.J.J. Williams. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. 390 p.
3. Petrie E.M. Epoxy Adhesive Formulations. New York, Chicago, San Francisco, Lisbon, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, San Juan, Seoul, Singapore, Sydney, Toronto: McGraw-Hill, 2006. 530 p.
4. Zaitsev Ju.S., Kochergin Ju.S., Pakter M.K., Kucher R.V. Epoxy resins and adhesive compounds. Kiev: Naukova dumka, 1990. 200 p. (in Russ.).
5. Istomina T.S., Tiunova T.G., Borisova I.A., Oshhepkova T.E., Yakushev R.M. Vestnik Koncerna PVO «Almaz-Antej». 2015. № 1. P. 94–98. (in Russ.).
6. Li Ch., Liu M.-H., Liu Zh.-Y., Qing M.-L., Wang G. J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2014. V.116. P. 411–416.
7. Vointseva I.I., Gembitskij P.A. Polyguanidines – disinfecting agents and multifunctional additives to composites. M.: LKM-press, 2009. 303 p. (in Russ.).
8. Kedik S.A. Mineral'nye i pit'evye vody (Mineral and Drinking Water). 2012–2013. № 2. P. 80–81. (in Russ.).
9. Svetlov D.A. Development of biostable composite materials with biocidal additives containing guanidine. Dis. ... PhD. Penza, 2008. 218 p. (in Russ.).
10. Startsev O.V., Mahonkov A.Ju., Molokov M.V., Erofeev V.T., Gudozhnikov S.S. Fundamentalnye Issledovaniya (Fundamental Research). 2014. № 5. P. 1177–1182. (in Russ.).
11. Zhavoronok E.S., Panov A.V., Chalykh A.E., Kolesnikova E.F. Plast. Massy (Plastics). 2009. № 6. P. 23–27. (in Russ.).
12. Kedik S.A., Bocharova O.A., Kha Kam An', Panov A.V., Sedishev I.P., Zhavoronok E.S., Timofeeva G.I., Suslov V.V., Beksaev S.G. Pharm. Chem. J. 2010. V. 44. № 10. P. 568–573. (in Russ.).
13. Chalykh A.E., Zhavoronok E.S., Kolesnikova E.F., Kostina Yu.V., Bondarenko G.N. Polym. Sci. B., 2011. V. 53. № 7-8. P. 466–475. (in Russ.).
14. Zhavoronok E.S., Chalykh A.E., Kolesnikova E.F., Kotomin S.V. Polym. Sci. B. 2013. V. 55. № 7-8. C. 484–489. (in Russ.).
15. Chernin I.Z., Smehov F.M., Zherdev Yu.V. The epoxy resin compositions]. M.: Khimiya Publ., 1982. 232 p. (in Russ.).
16. Wegmann A. Progr. Org. Coat. 1997. V. 32. P. 231–239.
17. Jackson M.L., Love B.J., Hebner S.R. J. Mater. Sci., Mater. Electronics. 1999. V. 10. P. 71–79.