

УДК 678.686

ДЕКОРАТИВНЫЙ СТЕКЛОПЛАСТИК ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРНООКРАШЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

^{1,2}Могнонов Д.М., ²Танганов Б.Б., ¹Аюрова О.Ж., ¹Ильина О.В.,
¹Корнопольцев В.Н., ¹Дашицыренова М.С.

¹Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН, Улан-Удэ, e-mail:
dmog@binm.ru, chem88@mail.ru, olil2@yandex.ru, kompo@mail.ru, mara8106@yandex.ru;

²Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления,
Улан-Удэ, e-mail: tanganov@rambler.ru

Окрашенные синтетические смолы, полученные путем перетирания смолы и пигмента (красителей) в шаровых мельницах, обладают невысокой светостойкостью, характеризуются миграцией пигмента на поверхность. Для их получения требуется большое количество пигмента (красителя). Гораздо лучшие эксплуатационные показатели характерны для структурноокрашенных смол, в которых краситель или пигмент химически связан с макромолекулой полимера. В настоящей работе рассмотрена возможность получения окрашенных декоративных стеклопластиков для строительных конструкций на основе структурноокрашенных эпоксифенольных связующих. С целью уменьшения токсичности и снижения стоимости связующего эпоксидную смолу Э-40 модифицировали новолачной смолой в соотношении 1:3. Для окрашивания полученного эпоксифенольного связующего использовали глицидиловый эфир 1-аминоантрахинона (0,1–0,2% мас.), который способен образовывать ковалентные связи с фенольными и метилольными фрагментами макромолекулы. Структурноокрашенное эпоксифенольное связующее представляет собой вязкую жидкость с молекулярной массой от 400 до 1000 Да, от оранжевого до красного цвета, растворимую на холоде в органических растворителях (бензоле, ксилоле, толуоле, ДМФА, ДМАА). Образцы листового стеклопластика изготавливали методом контактного формования на основе окрашенного эпоксифенольного связующего и стеклоткани УТС-П30А. Отвердитель – полиэтиленполиамин (10 в.ч. на 100 в.ч. смолы). Отмечено, что при получении окрашенных стеклопластиков взаимодействием глицидилового эфира 1-аминоантрахинона с эпоксифенольным связующим механические показатели улучшаются. Высокие показатели свето- и светопогодоустойчивости, низкое водопоглощение и хорошие физико-механические показатели в сравнении с материалом, окрашенным родамином «6Ж» в массе, отвечают высоким требованиям к отделочным и декоративным материалам.

Ключевые слова: эпоксидные смолы, эпоксифенольные смолы, глицидиловые эфиры, стеклопластик, влагопоглощение, светостойкость

DECORATIVE GLASS-REINFORCED PLASTIC FOR BUILDING STRUCTURES ON THE BASIS OF STRUCTURALLY COLORED EPOXY RESINS

^{1,2}Mogonov D.M., ²Tanganov B.B., ¹Ayurova O.Zh., ¹Irina O.V.,
¹Kornopol'tsev V.N., ¹Dashitsyrenova M.S.

¹Baikal Institute of Nature Management Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Ulan-Ude,
e-mail: dmog@binm.ru, chem88@mail.ru, olil2@yandex.ru, kompo@mail.ru, mara8106@yandex.ru;

²East-Siberian State University of Technology and Management, Ulan-Ude, e-mail: tanganov@rambler.ru

Dyed synthetic resins obtained by grinding the resin and pigment (dyes) in ball mills have low light resistance, are characterized by the migration of pigment to the surface, to obtain them requires a large amount of pigment (dye). Much better performance properties are characteristic of structurally colored resins, in which the dye or pigment is chemically bound to the polymer macromolecule. In this paper, the possibility of obtaining colored decorative fiberglass for building structures, based on structurally colored epoxyphenol binders, is considered. In order to reduce toxicity and reduce the cost of the binder, epoxy resin E-40 was modified with a novolac resin at a ratio of 1:3. Glycidyl ether of 1-aminoanthraquinone (0.1–0.2% wt.), which is capable of forming covalent bonds with the phenolic and methylol fragments of the macromolecule, was used to stain the epoxyphenol binder obtained. The structure-colored epoxy-phenolic binder is a viscous liquid with a molecular weight of from 400 to 1000 Da, from orange to red, soluble in the cold in organic solvents (benzene, xylene, toluene, DMF, DMAA). Samples of sheet fiberglass were made by contact molding on the basis of colored epoxyphenol binder and glass fabric UTS-P30A. The hardener is polyethylene polyamine-amine (10 wt.h. per 100 ch.ch. resin.). It is noted that in the preparation of colored fiberglass by the interaction of 1-aminoanthraquinone glycidyl ether with an epoxyphenol binder, mechanical parameters are improved. High indicators of light and light resistance, low water absorption and good physical-mechanical properties in comparison with the material painted with rhodamine «6Zh» in the mass, meet high requirements for finishing and decorative materials.

Keywords: epoxy resins, epoxy phenol resins, glycidyl ethers, fiberglass, moisture absorption, light fastness

Одним из основных компонентов стеклопластиков являются полимерные связующие вещества, которые должны обладать

высокой клеящей и смачивающей способностью для обеспечения склеивания между собой отдельных стеклянных волокон и на-

дежной пропиткой стекловолоконных наполнителей. В отвержденном состоянии полученные стеклопластики должны обладать высокой механической прочностью и достаточной эластичностью.

Таким требованиям сегодня отвечают эпоксидные, полиэфирные, фенолоформальдегидные и другие синтетические смолы и композиции на их основе.

В производстве стеклопластиков применяются в основном низкомолекулярные эпоксидные смолы ЭД-5, ЭД-6, Э-40. Эти смолы – высоковязкие жидкости, обладающие хорошей адгезией к стеклянному волокну, отверждаются как на холоде, так и при повышенных температурах.

Применение стеклопластиков в качестве отделочных и декоративно-конструкционных материалов в строительстве вызывает необходимость их окрашивания. Для придания декоративным стеклопластикам окраски полимерное связующее обычно окрашивают пигментами и красителями поверхностно или в массе [1–3].

Эксплуатация окрашенных стеклопластиков в атмосферных условиях требует, чтобы материал продолжительное время не изменял свой цвет, необходимо полностью исключить миграцию пигмента и склонность к мелению. Применение пигментов и красителей даже с очень высокой свето-

погодоустойчивостью не решает всех поставленных задач.

Решение этого вопроса может быть найдено путем применения структурноокрашенных полимерных связующих, в которых краситель химически связан со смолой [4].

В настоящей работе проверена такая возможность путем модификации эпоксиэфирного связующего синтезированным нами глицидиловым эфиром 1-аминоантрахинона. Благодаря наличию реакционноспособной эпоксидной группы краситель способен образовывать химические связи с фенольными и метилольными фрагментами связующего.

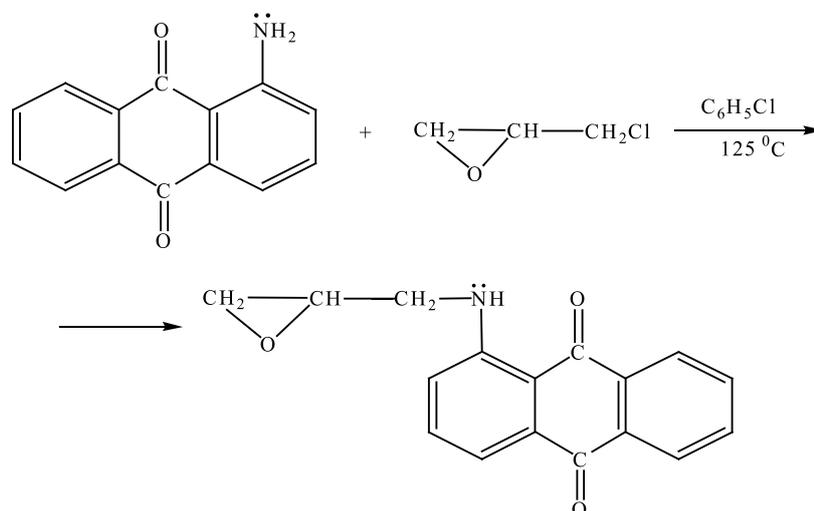
Материалы и методы исследования

В работе использовали промышленные образцы эпоксидной смолы Э-40 ТУ 2225-154-05011907-97 и новолачной смолы ГОСТ 18694-80.

1-аминоантрахинон очищали перекристаллизацией из анилина, $T_{пл} = 251–252^\circ\text{C}$, по литературным данным $T_{пл} = 253^\circ\text{C}$ [5, 6].

Эпихлоргидрин, $T_{к} = 115–116^\circ\text{C}$. По литературным данным $T_{к} = 116^\circ\text{C}$ (760 мм рт. ст.) [7].

Глицидиловый эфир 1-аминоантрахинона (ГЭАА) получен обработкой 1-аминоантрахинона эпихлоргидрином при 125°C в среде инертного растворителя (хлорбензол) в соответствии со схемой:



Выбор хлорбензола объясняется тем, что указанный растворитель в отличие от кислот и щелочей не оказывает каталитического действия на эпоксидную группу. Для доказательства строения полученного ГЭАА выполнен встречный синтез путем N-алкилирования 1-аминоантрахинона

эпихлоргидрином в CH_3COOH . Полученный продукт, содержащий хлоргидринную группу, подвергали щелочной обработке для замыкания эпоксидного кольца. Оба продукта оказались идентичными и не давали депрессии при определении температуры плавления ($248–250^\circ\text{C}$). Молекулярная

масса ГЭАА 273,0 (криоскопия), вычислено для $C_{17}H_{13}NO_3$ 279,0. ГЭАА содержит хромофорную цепь сопряжения и ауксохромную группу $-\dot{N}HR$ с НЭП, что обеспечивает его глубокую и интенсивную окраску красно-оранжевого цвета с длиной волны максимальной интенсивности поглощения, $\lambda_{\text{макс}} = 480$ мкм, оптической плотностью $D = 0,86$ и молярным коэффициентом экстинкции $\epsilon = 0,11 \cdot 10^4$ л/моль·см (рис. 1).

Строение полученного ГЭАА подтверждено данными элементного анализа для $C_{17}H_{13}O_3N$. Вычислено, %: С 73,11; Н 4,69; N 5,02. Найдено, %: С 73,01; Н 4,60; N 5,19. В ИК-спектре наблюдается поглощение при 1660 см^{-1} , характерное для хинонов, поглощение в области 1250 см^{-1} характеризует симметричное валентное колебание эпоксидного кольца. Поглощения в области $3450, 1360\text{--}1250$ характерны для *Ar-NH-R*. В области $2950\text{--}2850 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются валентные колебания метиленовых групп.

Эпоксифенольное связующее. Предварительно нагретую до 40°C смолу Э-40 (25 в.ч.) смешивают с ацетоном (55 в.ч.) до получения однородного раствора в течение 50–60 мин при $18\text{--}25^\circ\text{C}$. Добавляют новолачную смолу ГОСТ 18694-80 (75 в.ч.) и тщательно перемешивают компоненты при $30\text{--}40^\circ\text{C}$. Удельный вес полученного эпоксифенольного связующего $0,94\text{--}1,06 \text{ г/см}^3$, сухой остаток 55–60%, вязкость по ВЗ-4 13–14 секунд.

УФ-спектры снимали на спектрофотометре Agilent 8453 UV-VIS. Растворитель –

N,N'-диметилформамид. Толщина кюветы 10 мм. Концентрация ГЭАА в пределах $0,007\text{--}0,013$ моль/л.

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре ALPHA (Bruker) в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ на приставке НПВО (кристалл ZnSe).

Светопогодоустойчивость окрашенных образцов эпоксифенольного стеклопластика определяли в соответствии с требованием ГОСТ 11038-64, для оценки светопогодоустойчивости применяли 8-балльную шкалу синих эталонов по ГОСТ 9733-61. Светостойкость образцов стеклопластика определяли в специальной камере под лампой ПРК-4.

Прочность при статическом изгибе определяли на универсальной машине Instron 3367 (США).

Ударную вязкость без надреза определяли на маятниковом копре КМ-05. Размер образцов $55 \times 15 \times 4$ мм.

Результаты исследования и их обсуждение

С целью уменьшения токсичности и снижения стоимости полимерного связующего эпоксидную смолу модифицировали новолачной смолой при соотношении 1:3. При взаимодействии эпоксидной смолы в реакцию могут вступать как гидроксильные, так и метилольные группы фенола. Одновременно при большем содержании в связующем новолачной смолы возможно и взаимодействие метилольных групп между собой.

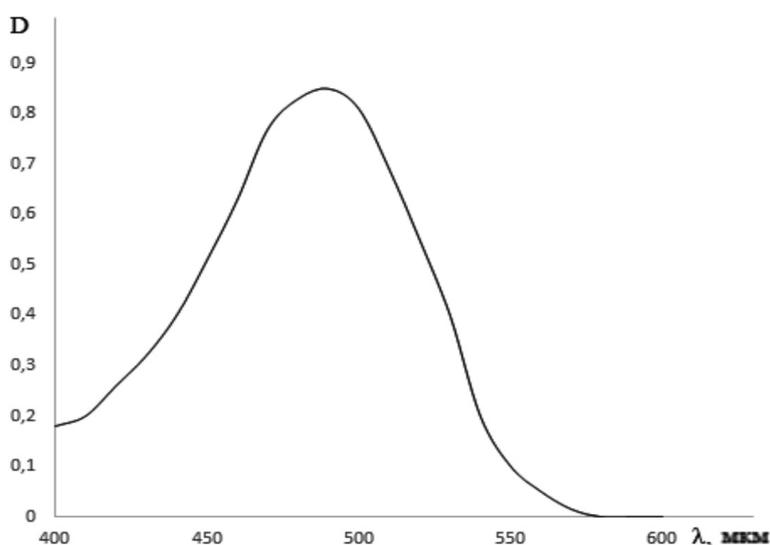
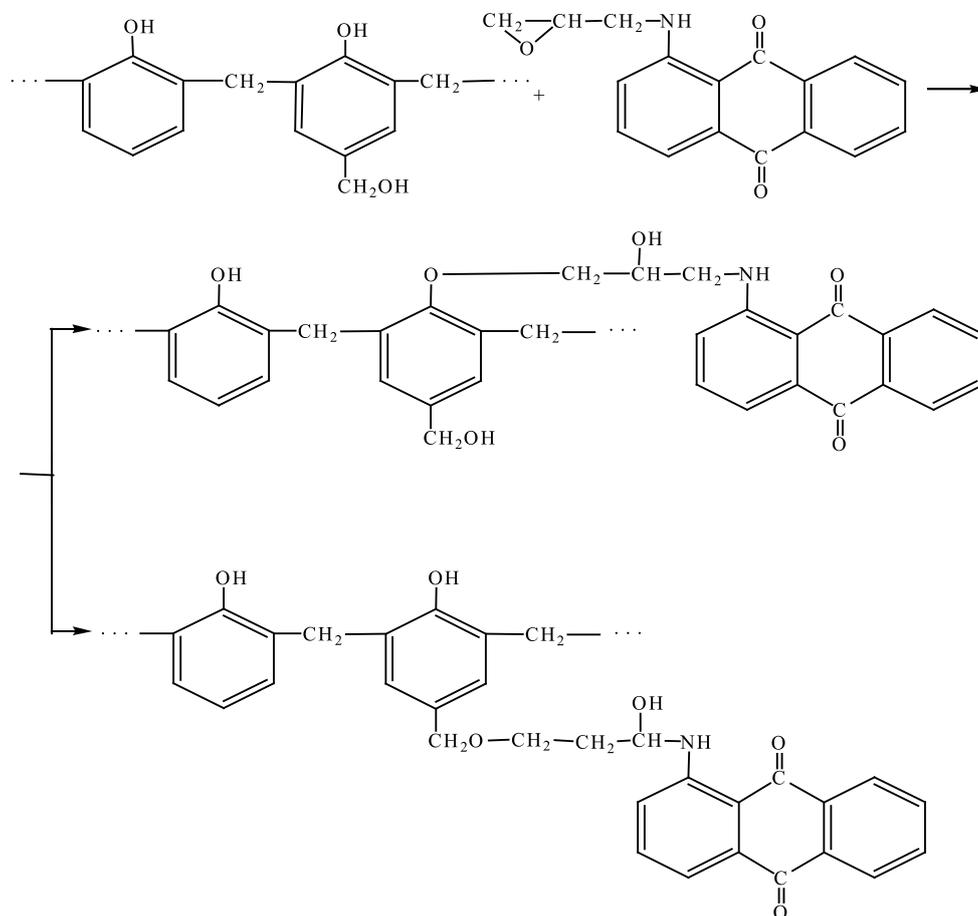


Рис. 1. Спектр поглощения в видимой области глицидилового эфира 1-аминоантрахинона

Для окрашивания полученного эпокси-фенольного связующего использовали глицидиловый эфир 1-амино-антрахинона в количестве 0,1–0,2% мас., который

благодаря наличию реакционноспособной эпоксидной группы способен образовывать химическую связь с фенольными и метильными группами связующего:



При отверждении образуются продукты пространственного строения. Образцы листового стеклопластика изготавливали методом контактного формования на основе окрашенного эпокси-фенольного связующего и стеклоткани УТС-П30А полотняного переплетения. Раскроенную и взвешенную стеклоткань пропитывали таким образом, чтобы соотношение связующего и стеклоткани было 1:1. Пропитанную стеклоткань, содержащую отвердитель (полиэтиленполиамин 10 в.ч. на 100 в.ч. смолы), укладывали на подготовленный лист стекла с нанесенным на него слоем целлофана. Образующиеся складки стеклоткани разглаживали от центра образца к периферии, вытесняя воздушные включения. Подготовленный пакет помещали в термощаф и выдерживали при 160–165 °С в течение 50 минут. По окончании отверждения образец извлекали из

термощафа, охлаждали и отделяли от стекла.

Для сравнительных испытаний исходное эпокси-фенольное связующее окрашивали родамином «6Ж» в массе (количество красителя 0,1–0,2% мас).

В табл. 1 приведены данные по светостойкости и светопогодоустойчивости образцов стеклопластиков, окрашенных глицидиловым эфиром 1-аминоантрахинона и родамином «6Ж» в массе.

Как видно из данных табл. 1, показатели светостойкости и светопогодоустойчивости образцов окрашенного стеклопластика очень высокие. Кроме того, подтверждается общая закономерность улучшения свойств с повышением концентрации красителя. Так, при увеличении концентрации от 0,1% мас. до 0,2% мас. показатели светостойкости и светопогодоустойчивости увеличиваются на единицу.

Таблица 1

Светопогодоустойчивость и светостойкость окрашенных образцов стеклопластика

Краситель	Концентрация красителя, % мас.	Светостойкость, балл	Светопогодоустойчивость, баллов
Глицидиловый эфир 1-аминоантрахинона	0,1	6–7	5–6
	0,2	7	6–7
Родамин «6Ж»	0,1	6	5–6
	0,2	7	6–7

Таблица 2

Водопоглощение окрашенного и неокрашенного эпоксифенольного стеклопластика

Краситель	Концентрация красителя, % мас.	Водопоглощение после суточного пребывания в воде, %						
		3	5	10	15	20	25	30
Без красителя	–	0,16	0,24	0,32	0,45	0,54	0,57	0,61
Глицидиловый эфир 1-амино-антрахинон	0,1	0,049	0,086	0,26	0,34	0,47	0,50	0,60
Родамин «6Ж»	0,1	0,18	0,27	0,33	0,44	0,49	–	0,59

Исходя из условий эксплуатации стеклопластиков, предусматривающих их контакт с водой, высокая водостойкость материала является одним из обязательных условий высокой работоспособности и длительного срока службы.

Оценку водостойкости окрашенного и неокрашенного эпоксифенольного стеклопластика производили по водопоглощению, т.е. по повышению массы образца в процентах, после пребывания в воде при температуре $22 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение нескольких суток (табл. 2).

Как видно из таблицы, в первые 5–10 суток наблюдается существенное повышение водопоглощения как для окрашенного, так и для неокрашенного стеклопластика. В процессе более продолжительного пребывания образца в воде интенсивность водопоглощения снижается.

Водопоглощение окрашенных стеклопластиков благоприятно сказывается на водостойкости материала. Положительное влияние на процесс диффузии влаги при модификации эпоксифенольного связующего глицидиловым эфиром 1-аминоантрахинона, видимо, объясняется более высокой частотой сшивки макромолекул при взаимодействии красителя с полимерным связующим.

Поскольку во многих случаях окрашенные стеклопластики в процессе эксплуатации испытывают механические нагрузки, возникает необходимость в изучении влияния красителей на некоторые деформационно-прочностные показатели. Одним из основных требо-

ваний, предъявляемых к стеклопластикам, является их хорошая устойчивость к многократным изгибающим нагрузкам. Стеклопластик должен быть прочным, достаточно жестким и в то же время обладать определенной эластичностью.

В качестве контрольных показателей деформационно-прочностных свойств были выбраны:

- прочность при статическом изгибе ($\sigma_{изг}$);
- ударная вязкость (A).

В табл. 3 приведены результаты физико-механических испытаний образцов исходного и окрашенного эпоксифенольного стеклопластиков.

Анализ полученных результатов свидетельствует, что при получении окрашенных стеклопластиков взаимодействием глицидилового эфира 1-аминоантрахинона с эпоксифенольным связующим механические показатели улучшаются.

Однако окраска эпоксифенольного связующего родамином «6Ж» в массе, даже при незначительном количестве (0,1% мас.), снижает деформационно-прочностные показатели (табл. 3).

Заключение

Получены декоративные стеклопластики на основе структурноокрашенного эпоксифенольного связующего с высокими эксплуатационными и физико-механическими свойствами. Декоративные стеклопластики отличаются высокие свето- и светопогодоустойчивость, низкие показатели водопоглощения.

Таблица 3

Прочность при статическом изгибе и ударная вязкость стеклопластиков

Краситель	Концентрация красителя, % мас.	$\sigma_{изг}$, МПа	A, кДж/м ²
Без красителя	–	21,83	97,2
Глицидиловый эфир 1-аминоантрахинона	0,1	29,27	115,0
Родамин «БЖ»	0,1	19,12	94,0

Исследование выполнено в рамках государственного задания БИП СО РАН.

Список литературы / References

1. Мюллер А. Окрашивание полимерных материалов. СПб.: ЦОП Профессия, 2006. 280 с.

Muller A. Staining of polymeric materials. Sankt-Peterburg: TSOP Professiya. 2006. 280 p. (in Russian).

2. Панкрашкин А.В., Иванов А.Н., Калугина Е.В., Чалых А.Е., Матвеев В.В., Ушакова О.Б. Влияние органических красящих веществ различного типа на структуру и свойства окрашенного полиамида-6 // Конструкции из композиционных материалов. 2014. № 2 (134). С. 68–73.

Pankrashkin A.V., Ivanov A.N., Kalugina E.V., Chalykh A.E., Matveev V.V., Ushakova O.B. Influence of organic coloring substances of various types on the structure and properties of colored polyamide-6 // Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov. 2014. № 2 (134). P. 68–73 (in Russian).

3. Куценко Г.В., Зиновьев В.М., Зрайченко Л.И., Березная О.Н., Горшкова Л.М. Эпоксидная композиция // Патент РФ № 2345106. Оpubл. 27.01.2009. Бюл. № 3.

Kutsenko G.V., Zinovyev V.M., Zraychenko L.I., Berzhnaya O.N., Gorshkova L.M. Epoxy composition // Patent RF 2345106. Published 27.01.2009. Bulletin № 3. (in Russian).

4. Батлаев К.Е., Могнонов Д.М., Иванов В.Н., Алдарова Н.Ш., Маслош В.З., Изынеев А.А., Ржецкий Е.А. Структурноокрашенная эпоксидная смола // АС № 627140 СССР. Заявл. 25.10.76. Оpubл. 05.10.78. Бюл. № 37.

Batlaev K.E., Mogonov D.M., Ivanov V.N., Aldarova N.Sh., Maslosh V.Z., Izineev A.A., Rzhetsky E.A. Structurally colored epoxy resin // Copyright Certificate No. 627140 of the USSR. Declared. 25.10.76. Published 05.10.78. Bulletin № 37 (in Russian).

5. Денисов В.Я., Попов С.Ю. Синтез люминофоров на основе 1-аминоантрахинона // Современные наукоемкие технологии. 2008. № 4. С. 124–126.

Denisov V.Ya., Popov S.Yu. Synthesis of luminophores based on 1-aminoanthraquinone // Sovremennyye naukoemyekiye tekhnologii. 2008. № 4. P. 124–126 (in Russian).

6. Кнунянц И.Л. Краткая химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия, 2012. 541 с.

Knunyants I.L. Short chemical encyclopedia. M.: Bol'shaya Rossiyskaya entsiklopediya, 2012. 541 p. (in Russian).

7. Данов С.М., Сулимов А.В., Сулимова А.В. Современные процессы получения эпихлоргидрина // Успехи в химии и химической технологии. 2010. № 5 (110). С. 74–77.

Danov S.M., Sulimov A.V., Sulimova A.V. Modern processes of epichlorohydrin production // Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii. 2010. № 5 (110). P. 74–77 (in Russian).