

**Е.М. Готлиб, Т.Л.А. Нгуен, Е.С. Ямалеева**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет  
(г. Казань, Россия)*

## **Релаксационные свойства эпоксидных материалов, модифицированных производными масла каучукового дерева**

*Растительные масла представляют большой интерес в качестве модификаторов эпоксидных полимеров как возобновляемое сырье, характеризующееся биоразлагаемостью и оказывающее положительное влияние на их эксплуатационные свойства. Среди них выделяется масло каучукового дерева, которое является побочным продуктом, получаемым из плодов *Hevea brasiliensis*.*

*Для более полной оценки характера модифицирующего действия в эпоксидных композициях этого масла и его функционализированных производных с эпоксидными и циклокарбонатными группами были исследованы методом динамических механических потерь их релаксационные свойства.*

*Установлено, что никаких дополнительных максимумов при введении модификаторов не наблюдается. В то же время имеет место некоторое изменение высоты, ширины и температурного положения наблюдаемых релаксационных процессов. Показано, что все исследованные модификаторы смещают переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое в область более низких температур и влияют как на высоту максимума механических потерь, так и на величину модуля потерь. Наибольший пластифицирующий эффект оказывает циклокарбонат эпоксидированного масла каучукового дерева. Более высокие значения модуля обнаружены для эпоксидных полимеров, модифицированных эпоксидированным маслом каучукового дерева, что указывает на большую эффективность межмолекулярных взаимодействий компонентов в этой композиции. Термомеханическим методом подтвержден пластифицирующий эффект исследуемых модифицирующих добавок.*

**Ключевые слова:** *масло каучукового дерева и его функционализированные производные, эпоксидная композиция, релаксационные свойства, пластифицирующий эффект.*

### **Введение**

Отход получения натурального каучука – масло каучукового дерева (МКД) – и его функционализированные производные являются потенциальной альтернативой сырью ископаемого происхождения, поскольку имеют ежегодно возобновляемую базу, образуются в больших количествах, малотоксичны, доступны в странах произрастания *Hevea brasiliensis*, имеют низкую стоимость и «богатый» химический состав [1]. Поэтому их перспективно использовать в качестве модификаторов поливинилхлорид-

ных композиций, резин на основе синтетического и натурального каучуков и эпоксидных материалов [2].

Для более полной оценки характера модифицирующего действия в эпоксидных композициях МКД и его функционализированных производных важно получение информации о релаксационных переходах, проявляющихся в широком интервале температур. Это связано с тем, что молекулярная и топологическая структура модифицированных сетчатых полимеров тесно связана с их релаксационными свойствами [3].

Для исследования особенностей  $\alpha$ -перехода полимерных материалов широкое распространение получил метод динамического механического анализа (ДМА) [4]. Достаточно высокие точность и эффективность ДМА обуславливают перспективность его применения для изучения особенностей релаксационных процессов в эпоксидных материалах в зависимости от химического строения и функциональности применяемых модификаторов.

### **Методика эксперимента**

Для получения модифицированных композиций нами использовалась эпоксидная диановая смола ЭД-20 (ГОСТ 10587–84). В качестве сшивающего агента холодного отверждения применялся аминоалкилфенол (АФ-2; ТУ 2494-052-00205423–2004). Содержание отвердителя определялось эквимольным соотношением (эпоксигруппы) : (амин). Отверждение АФ-2 проводилось при комнатной температуре в течение 24 ч. Содержание модифицирующих добавок составляло 10 мас. частей на 100 мас. частей ЭД-20.

В качестве модификаторов использовались масло каучукового дерева (МКД) из провинции Вунгтау, Вьетнам, полученное методом прессования с последующим центрифугированием и фильтрованием, его эпоксидированная производная (ЭМКД) и циклокарбонат на его основе (ЦКЭМКД).

Эпоксидирование МКД осуществлялось пероксидом водорода в условиях межфазного катализа в присутствии вольфрамсодержащих катализаторов по методике, описанной в работе [5]. Циклокарбонат ЭМКД получали в автоклаве при температуре 140°C и давлении 1 МПа с использованием углекислого газа и тетрабутиламония бромид (3%) в качестве катализатора [6].

Динамический механический анализ эпоксидных материалов проводился на приборе DMA 242 фирмы Netzsch при частоте 1 Гц в атмосфере аргона со скоростью потока газа 50 мл/мин в температурном интервале от 20 до 100°C.

Температуру стеклования определяли термомеханическим методом на приборе TMA 402 F1 фирмы Netzsch со скоростью 5°C/мин при постоянной нагрузке 2 Н.

### **Обсуждение результатов**

Анализ методом ДМА температурных зависимостей динамического модуля потерь и тангенса угла механических потерь показал (рис. 1–4), что они имеют традиционный вид для аморфных полимеров [7].

Все кривые, независимо от состава исследуемых эпоксидных композиций, характеризуются одним максимумом тангенса угла механических потерь и двумя максимумами модуля потерь  $E$ . При этом молекулярная подвижность в области  $\alpha$ -перехода, являющаяся следствием кооперативного движения фрагментов между узлами сетки [8], в эпоксидных композициях зависит от функциональности производных МКД.

Сравнение релаксационных свойств (см. рис. 1–4) позволяет сделать заключение, что никаких дополнительных максимумов при введении в рецептуру модификаторов не наблюдается. В то же время имеет место некоторое изменение высоты, ширины и температурного положения наблюдаемых релаксационных процессов.

Переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое наблюдается для композиций разного состава в достаточно узком температурном интервале 55–62°C и сопровождается экстремальным возрастанием модуля потерь с двумя пиками.

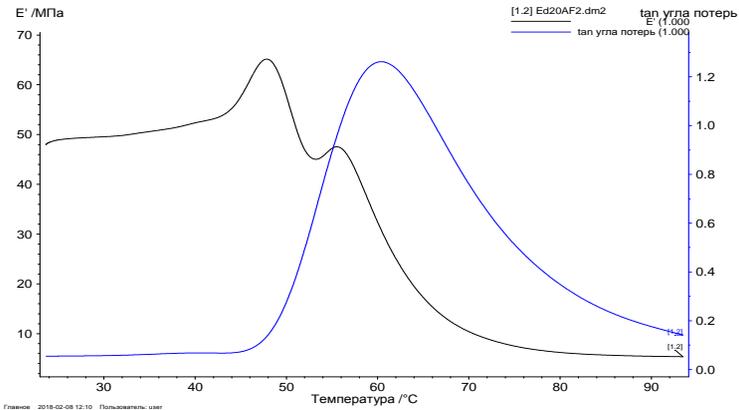


Рис. 1. Температурные зависимости модуля потерь и тангенса угла механических потерь немодифицированных эпоксидных композиций

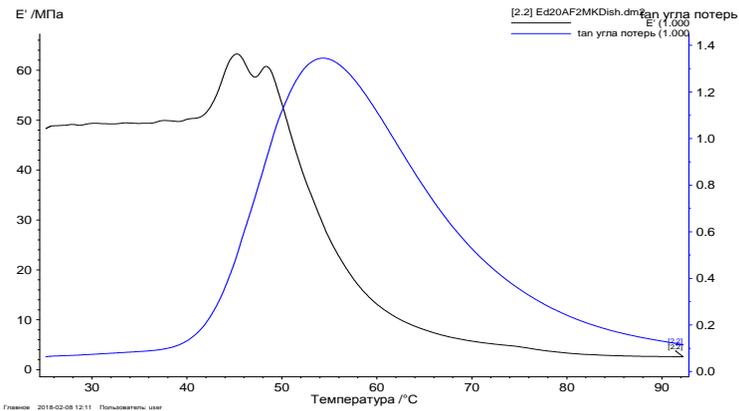


Рис. 2. Температурные зависимости модуля потерь и тангенса угла механических потерь эпоксидных композиций, модифицированных МКД

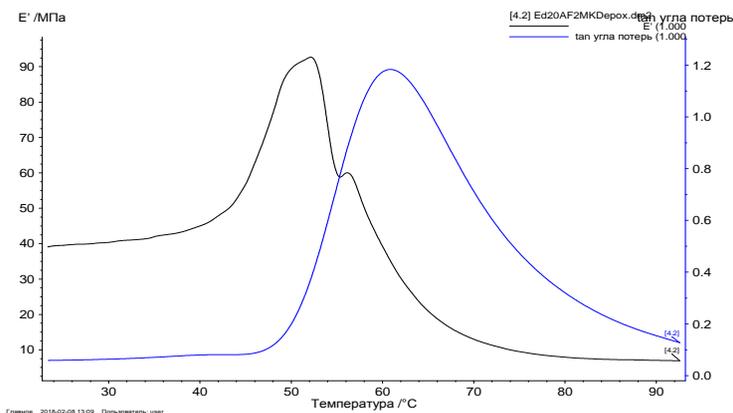


Рис. 3. Температурные зависимости модуля потерь и тангенса угла механических потерь эпоксидных композиций, модифицированных ЭМКД

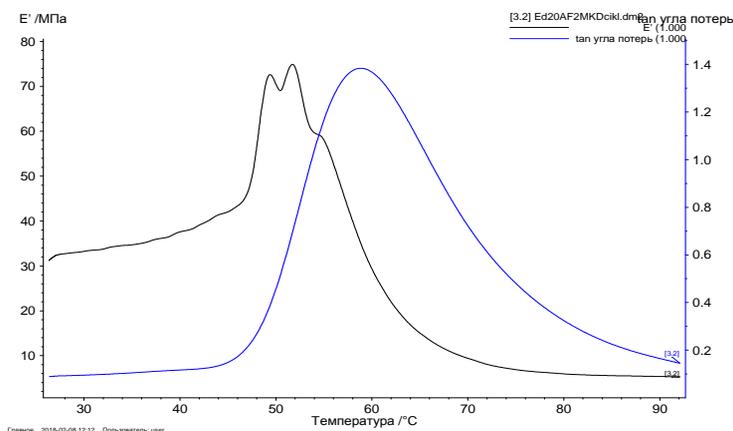


Рис. 4. Температурные зависимости модуля потерь и тангенса угла механических потерь эпоксидных композиций, модифицированных ЦКЭМКД

Модификация МКД снижает температуру  $\alpha$ -релаксационного перехода эпоксидных композиций. Одновременно растет высота максимума тангенса угла механических потерь и величина модуля потерь, что указывает на рост интенсивности молекулярных движений [9]. Следовательно, МКД оказывает пластифицирующее действие. Аналогичный эффект обнаружен термомеханическим методом. Температура стеклования полимера при модификации маслом каучукового дерева снижается (таблица).

Введение в состав композиции эпоксидированного МКД снижает величину максимума тангенса угла механических потерь по сравнению как с немодифицированным материалом, так и содержащим МКД. Температура  $\alpha$ -перехода при этом несколько ниже, чем у немодифицированной композиции, но выше, чем у композиции, содержащей МКД. Максимальная величина модуля потерь при этом растет.

Температура стеклования незначительно снижается по сравнению с исходным полимером (см. таблицу), но она выше, чем для композиции, мо-

дифицированной МКД. Таким образом, модификация эпоксидированным маслом каучукового дерева также оказывает пластифицирующее действие, но величина его меньше, чем в случае применения исходного МКД. Кроме того, растет эффективность межмолекулярного взаимодействия компонентов композиции.

**Температура стеклования эпоксидных композиций,  
определенная термомеханическим методом**

Тип модификатора	Температура стеклования, °С
Немодифицированный	52
МКД	48
ЭМКД	50
ЦКЭМКД	44

Циклокарбонат эпоксидированного масла каучукового дерева еще в большей степени, по сравнению с другими изученными модификаторами, снижает как температуру  $\alpha$ -релаксационного процесса, так и величину модуля потерь (см. рис. 1–4). Здесь имеет место ослабление межмолекулярного взаимодействия между кинетическими элементами соседних цепей [8]. Высота максимума механических потерь при этом растет вследствие увеличения уровня молекулярной подвижности за счет встраивания модификатора в эпоксидную сетку с образованием в ней гидроксиуретановых фрагментов [1].

Температура стеклования при модификации ЦКЭМКД снижается, она ниже, чем у всех изученных вариаций составов эпоксидных композиций (см. таблицу). Это указывает на большее пластифицирующее действие циклокарбонатного модификатора и формирование в его присутствии менее плотной сетчатой структуры эпоксидных материалов.

Следует отметить хорошую корреляцию данных, полученных динамическим механическим и термомеханическим методами.

### **Заключение**

Методами динамических механических потерь и термомеханики показано, что масло каучукового дерева и его функционализированные производные оказывают пластифицирующее действие в эпоксидных материалах, его величина выше в случае применения модификатора с циклокарбонатными группами. Эти добавки смещают переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое в область более низких температур и влияют как на высоту максимума механических потерь, так и величину модуля потерь. Самые высокие значения модуля обнаружены для эпоксидных полимеров, модифицированных эпоксидированным маслом каучукового дерева, что указывает на большую эффективность межмолекулярных взаимодействий в этой композиции.

### **Литература**

1. Meier M.A.R., Metzger J.O., Schubert U.S. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science // Chem. Soc. Rev. 2007. V. 36. P. 1788–1802.

2. Готлиб Е.М., Рахматуллина А.П., Ань Нгуен, Чан Х.Т., Фьюнг Ха. Отходы сельскохозяйственного производства – перспективное сырье для химической промышленности. Lambert Academic Publishing, 2019. 209 p.
3. Старцев О.В., Махоньков А.Ю., Молоков М.В., Ерофеев В.Т., Гудожников С.С. Исследование молекулярной подвижности и температуры стеклования полимерных композитов на основе древесины методами динамической механической спектроскопии // *Фундаментальные исследования*. 2014. № 5, ч. 6. С. 1177–1182.
4. Старцев О.В., Махоньков А.А. Закономерности альфа-перехода эпоксидных связующих композиционных материалов по данным ДМА // *Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение*. 2011. № 2. С. 104–113.
5. Ахмедьянова Р.А., Турманов Р.А., Кочнев А.М., Харлампыди Х.Э., Vu Minh Duc, Nguyen Thi Thuy, Nguyen Thanh Liem, Милославский Д.Г. Влияние природы растительных масел на процесс их эпоксидирования пероксидом водорода в присутствии пероксофенолформатной каталитической системы // *Вестник технологического университета*. 2015. Т. 18, № 18. С. 25–28
6. Милославский Д.Г., Лиакумович А.Г., Ахмедьянова Р.А., Буркин К.Е., Готлиб Е.М. Циклокарбонаты на основе эпоксидированных растительных масел // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. Т. 16, № 9. С. 138–141
7. Жаворонок Е.С., Сенчихин И.Н., Хлебникова О.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Ролдугин В.И. Релаксационные переходы в смешанных сетках на основе дианового и алифатического эпоксидных олигомеров // *Журнал физической химии*. 2015. Т. 89, № 4. С. 713–721.
8. Магомедов Г.М., Яхьяева Х.Ш. Релаксационные свойства полимерных композитных и нанокompозитных материалов. М. : Перо, 2015. 304 с
9. Пчелинцев И.Е., Сенчихин И.Н., Жаворонок Е.С. Режим отверждения эпокси-аминных композиций и термомеханические свойства пространственно-сшитых полимеров на их основе // *Успехи в химии и химической технологии*. 2016. Т. 30, № 1. С. 46–48.

**Информация об авторах:**

**Готлиб Елена Михайловна**, доктор технических наук, профессор кафедры технологии синтетического каучука Казанского национального исследовательского технологического университета (г. Казань, Россия). E-mail: egotlib@yandex.ru

**Нгуен Тхи Лан Ань**, аспирант кафедры технологии синтетического каучука Казанского национального исследовательского технологического университета (г. Казань, Россия). E-mail: nguuyen.lan.anh@mail.ru

**Ямалеева Екатерина Сергеевна**, кандидат технических наук, доцент кафедры медицинской инженерии Казанского национального исследовательского технологического университета (г. Казань, Россия). E-mail: roserabily@gmail.com

*Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2019, 13, 6–12. DOI: 10.17223/24135542/13/1

---

**E.M. Gotlib, Anh Nguyen, E.S. Yamaleeva**

*Kazan National Research Technological University (Kazan, Russia)*

**Relaxational properties of epoxy materials modified  
by rubber seed oil derivatives**

*Vegetable oils are of great interest as modifiers of epoxy polymers, as renewable raw materials characterized by biodegradability and having a positive impact on their performance. Among them stands out the rubber seed oil, which is a by-product obtained from the fruits of *Hevea brasiliensis*.*

*To more fully assessment of the modifying action character in epoxy compositions of rubber seed oil and its functionalized derivatives with epoxy and cyclocarbonate*

groups, their relaxational properties were investigated by the dynamic mechanical analysis.

It is established that no additional maxima are observed when modifiers are introduced. At the same time, there is some change in the height, width and temperature position of the observed relaxation processes. It is shown that all the studied modifiers shift the transition from a glassy state to a highly elastic one in the region of lower temperatures and affect both the height of the maximum mechanical losses and the loss modulus value. Higher modulus values are detected for epoxy polymers modified with epoxidized rubber seed oil, indicating greater efficiency of intermolecular interactions of the components in this composition. The cyclocarbonate of epoxidized rubber seed oil has the greatest plasticizing effect. Thermomechanical method confirmed the plasticizing effect of the studied modifying additives

**Key words:** *rubber seed oil and its functionalized derivatives, epoxy composition, relaxational properties, plasticizing effect.*

### References

1. Meier M.A.R., Metzger J.O., Schubert U.S.. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. *Chem. Soc. Rev.* 2007, 36, 1788–1802.
2. Gottlieb E.M., Rakhmatullina A.P., An Nguyen, Chan H.T., Phuong Ha. Agricultural waste is a promising raw material for the chemical industry. Lambert Academic Publishing, 2019; 209 p.
3. Startsev O.V., Makhonkov A.Yu., Molokov M.V., Erofeev V.T., Gudozhnikov S.S. Investigation of molecular mobility and glass transition temperature of wood-based polymer composites by dynamic mechanical spectrometry. *Basic research.* 2014, 5 (part 6), 1177–1182.
4. Startsev O.V., Makhonkov A.A. Patterns of the alpha transition of epoxy binder composite materials according to DMA. *Herald of the Moscow State Technical University. Series "Engineering".* 2011, 2, 104–113.
5. Akhmedyanova R.A., Turmanov R.A., Kochnev A.M., Harlampidi H.E., Vu Minh Duc, Nguyen Thi Thuy, Nguyen Thanh Liem, Miloslavsky D. G. Influence of the nature of vegetable oils on their process method of epoxidation with hydrogen peroxide in the presence of peroxophosphate-water-catalytic system. *Bulletin of the Technological University.* 2015, 18, 25–28.
6. Gottlieb E.M., Miloslavsky D.G. [et al.] Cyclocarbonates based on epoxidized vegetable oils. *Bulletin of Kazan. technol. Un-ty.* 2013, 16, 9, 138–141.
7. Zhavoronok E.S., Senchikhin I.N., Khlebnikova O.A., Lomovskaya N.Yu., Lomovskoy V.A., Roldugin V.I. Relaxation transitions in mixed nets based on diene and aliphatic epoxy oligomers. *Journal of Physical Chemistry.* 2015, 4, 713–721.
8. Magomedov G.M., Yakhyayeva H.Sh. *Relaxation properties of polymer composite and nanocomposite materials.* M.: Perot, 2015, 304 p.
9. Pchelintsev I.E., Senchikhin I.N., Zhavoronok E.S. The curing mode of epoxy-amine compositions and thermomechanical properties of spatially cross-linked polymers based on them. *Uspekhi Khimii.* 2016, 30, 1, 46–48.

### Information about the authors:

**Gotlib Elena**, Doctor of Engineering, Professor, Professor of the chair of artificial rubber technology, Kazan National Research Technological University (Kazan, Russia). E-mail: egotlib@yandex.ru

**Nguyen Anh**, Postgraduate student of the chair of artificial rubber technology, Kazan National Research Technological University (Kazan, Russia), E-mail: nguyen.lan.anh@mail.ru

**Yamaleeva Ekaterina**, PhD in Medical Science, Associate Professor, Associate Professor of the chair of medical engineering, Kazan National Research Technological University (Kazan, Russia). E-mail: roserabily@gmail.com