

ХИМИЯ

Научная статья
УДК 547.717

Химическая стойкость хлорсодержащих эпоксидных полимеров

Сафият Масхутовна Балаева¹, Геннадий Борисович Шустов², Константин Борисович Темираев³, Джульетта Анатольевна Беева⁴, Руслан Адиевич Шетов⁵

^{1,2,4,5}Кабардино-Балкарский Государственный университет им. Х.М. Бербекова, Кабардино-Балкарская Республика, Нальчик, Россия

³Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТУ), Республика Северная Осетия-Алания, Владикавказ, Россия

¹safiyat.balaeva@mail.ru

²alla_7583@mail.ru

³temiraevkonstantin@yandex.ru

⁴d.beeva@mail.ru

⁵rus.shetov@mail.ru

Аннотация. В статье представлены сведения о химической устойчивости в различных средах эпоксидных полимеров, содержащих гексахлорэтан и отвержденных разными отвердителями. Получены эпоксидные полимеры с хорошей химической стойкостью.

Ключевые слова: хлорсодержащие эпоксидные полимеры, химическая устойчивость

Для цитирования: Балаева С.М., Шустов Г.Б., Темираев К.Б., Беева Дж.А., Шетов Р.А. Химическая стойкость хлорсодержащих эпоксидных полимеров // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2026. Т. 16, № 2. С. 57–62.

CHEMISTRY

Original article

Chemical stability of chlorine-containing epoxy polymers

Safiyat M. Balaeva¹, Gennady B. Shustov², Konstantin B. Temiraev³, Dzhulett A. Beeva⁴, Ruslan A. Shetov⁵

^{1,2,4,5} Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia

³North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University), Vladikavkaz, Russia

¹safiyat.balaeva@mail.ru

²alla_7583@mail.ru

³temiraevkonstantin@yandex.ru

⁴d.beeva@mail.ru

⁵rus.shetov@mail.ru

Abstract. The article presents information on the chemical stability of epoxy polymers containing hexachloroethane in various environments, which are cured with different hardeners. Epoxy polymers with good chemical resistance have been obtained.

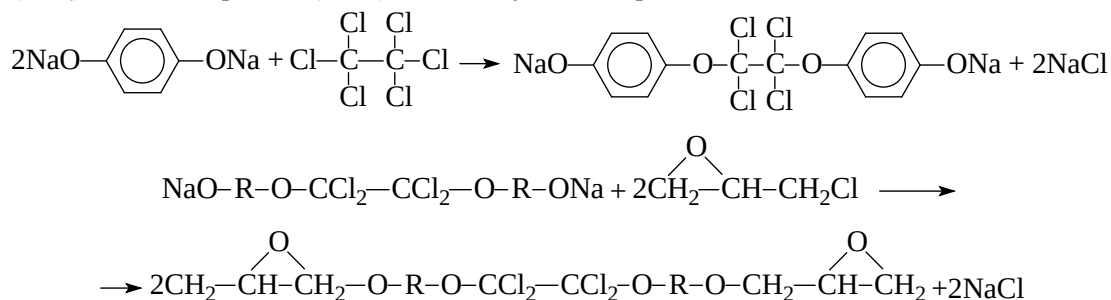
Keywords: chlorine-containing epoxy polymers, chemical resistance

For citation: Balaeva S.M., Shustov G.B., Temiraev K.B., Beeva D.A., Shetov R.A. Chemical stability of chlorine-containing epoxy polymers. *Proceeding of the Kabardino-Balkarian State University*. 2026; 16(2):57–62. (In Russ.).

В связи с расширением области применения и увеличения объемов применения эпоксидных полимеров в промышленности принципиальное значение приобретает задача уточнения пределов их работоспособности в агрессивных средах.

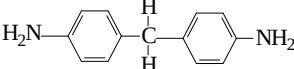
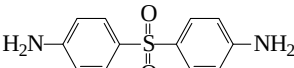
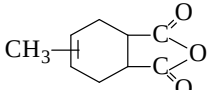
Свойства эпоксидных полимеров и их химическая стойкость определяются строением и структурой молекул [1]. Химическую стойкость полимеров можно повысить уменьшением концентрации доступных нестойких связей, путем повышения степени сшивки, введением в молекулу химически стойких связей и уменьшением дефектности структуры путем соблюдения разных режимов отверждения.

Синтезированные нами эпоксидные олигомеры на основе 2,2-ди(4-оксифенил)сульфона (ДОДФС), резорцина (РЗЦ) и гексахлорэтана (ГХЭ) были получены по реакции:



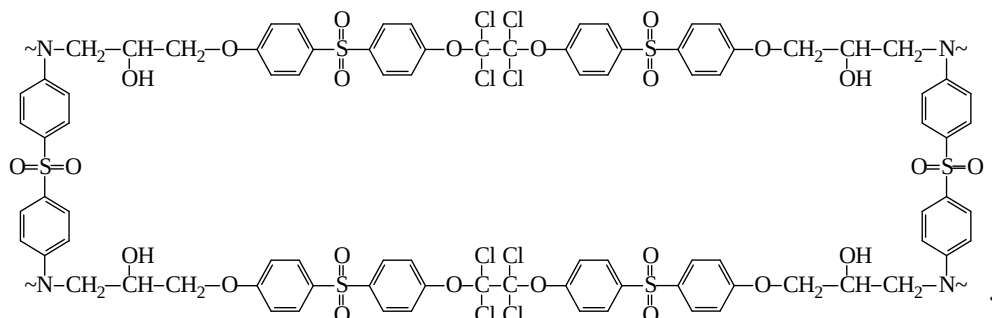
Полимеры получали путем отверждения эпоксидных смол диаминами и ангидридами фталевых кислот, строение которых приведено в таблице 1.

Таблица 1 – Соединения, используемые в качестве отвердителей

Название	Структурная формула	Сокращенное обозначение
Диаминодифенилметан		ДАДФМ (на диаграммах – 1)
Диэтилентриамин	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2$	ДЭТА (на диаграммах – 2)
Диаминодифенилсульфон		ДАДФС (на диаграммах – 3)
Изо-метилтетрагидро-фталевый ангидрид		ИМТГФА (на диаграммах – 4)

Экспериментально установлено, что оптимальная температура для отверждения хлорсодержащего олигомера – 393 К, а требуемое время отверждения – 4 часа.

В качестве примера строения эпоксидного полимера можно представить фрагмент структуры на основе 2ДОДФС + ГХЭ, где отвердителем является диаминодифенилсульфон (ДАДФС):



Для выяснения химической стойкости эпоксидных полимеров проведены испытания полученных хлорсодержащих полимеров в 1 %-ной и 30 %-ой NaOH, 3 %-ной и концентрированной HCl (36,5 %), 3 %-ной и концентрированной H₂SO₄ и 10 %-ной NaCl.

Результаты исследования показали, что полученные хлорсодержащие эпоксидные полимеры обладают достаточно высокой химической устойчивостью к различным средам (рисунк 1).

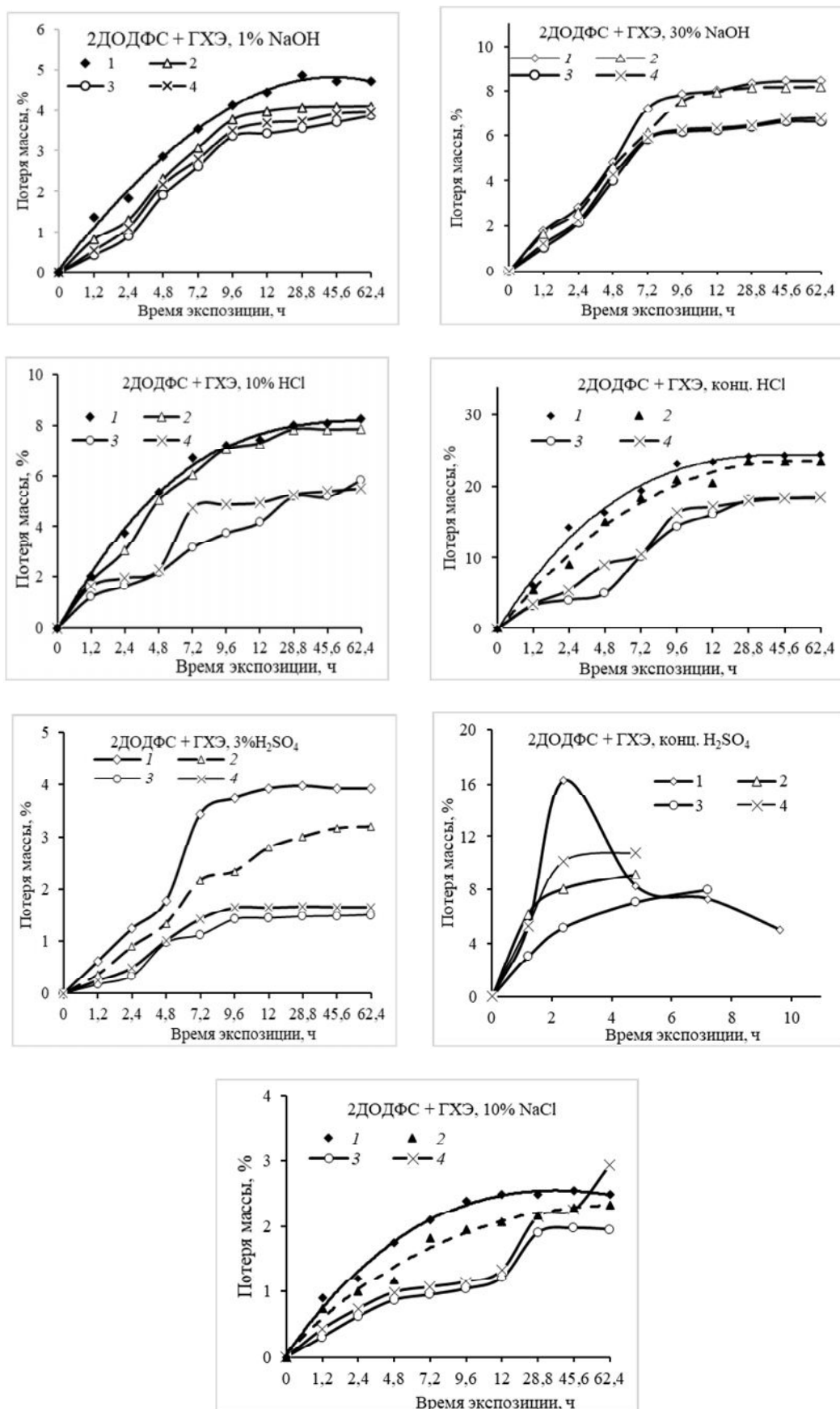


Рисунок 1 – Временная зависимость потери массы 2ДОДФС+ГХЭ в различных агрессивных средах. Отвердители: 1 – ДАДФМ; 2 – ДЭТА; 3 – ДАДФС; 4 – ИМТГФА

Общая закономерность для зависимостей потери массы от времени образцов полимера на основе 2ДОДФС + ГХЭ (рисунок 1) заключается в том, что после начального роста ее величины стабилизируются, и диаграммы выходят на «плато». В случае NaOH – через 12 (1 %) и ~ 8 (30 %) часов, HCl – 28 (10 %) и 10 (конц.) часов, 10 % NaCl – через 10–12 часов.

Отметим, что различие в химической стойкости образцов 2ДОДФС + ГХЭ, выражающееся в ее зависимости от использованного отвердителя, существенно во всех случаях и для всех агрессивных сред. В случае растворов NaOH оно достигает 25–50 %, HCl и NaCl – разброс почти 100 %, для 10 % NaCl – 30–35 %. Во всех указанных случаях самая высокая химическая стойкость наблюдалась у образцов полимеров, синтезированных с использованием в качестве отвердителя диаминодифенилсульфона, далее по химстойкости полимеры с использованием в качестве отвердителя изо-метилтетрагидрофта-левого ангидрида, затем диэтилентриамина и диаминодифенилметана. Что касается влияния концентрации растворов, то повышение концентрации NaOH с 1 до 30 % приводит к ухудшению химической стойкости полимера в 2 раза, в случае с HCl (10 и 36 % соответственно) – в 3–4 раза.

Влияние H_2SO_4 (ее 3 %-ного раствора) оказалось по агрессивности такого же порядка, как NaOH, HCl и NaCl при схожем характере концентрационной зависимости и таком же оптимальном варианте выбора отвердителя – ДАДФС. Этот полимер оказался самым устойчивым и к воздействию концентрированной серной кислоты: его образец выдержал 8 часов экспозиции. Другие три варианта полимера разрушились раньше – через 5 часов (варианты с ДЭТА и ИМТГФА), а полимер 2ДОДФС+ГХЭ с отвердителем ДАДФМ быстро терял массу (2,5 часа), сопровождался набуханием, дальнейшей потерей массы и деструкцией.

Ниже приведена химическая стойкость полимеров на основе РЗЦ + ГХЭ (рисунок 2)

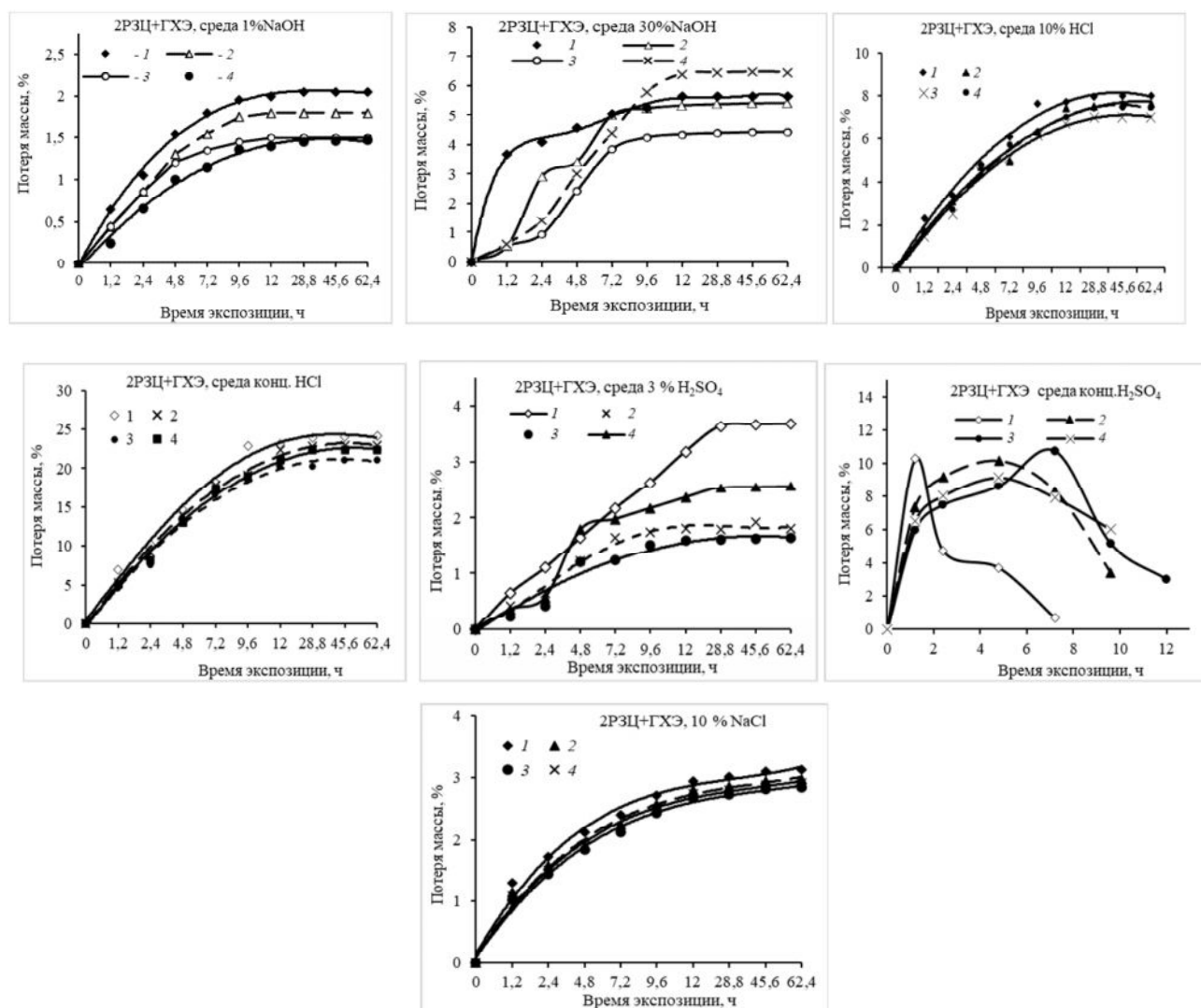


Рисунок 2 – Временная зависимость потери массы 2РЗЦ+ГХЭ в различных агрессивных средах. Отвердитель: 1 – ДАДФМ; 2 – ДЭТА; 3 – ДАДФС; 4 – ИМТГФА

Как видно из сравнения диаграмм *рисунка 2*, у полимера 2РЗЦ+ГХЭ максимальную устойчивость к воздействию 1 %-ного раствора NaOH обнаруживает состав с отвердителем ИМТГФА, в среде 30 %-ного раствора NaOH – ДАДФС. Значения выхода на «плато» – 1,5 и 4,5 % потери массы, ~ 8–10 часов экспозиции соответственно. Для сравнения, в случае 2ДОДФС + ГХЭ (см. *рисунок 1*) соответствующие цифры – 3,5 и 6,5 % при тех же значениях времени экспозиции.

Во всех остальных случаях оптимальным вариантом является полимер 2РЗЦ+ГХЭ с отвердителем ДАДФС. Химическая стойкость такого полимера по отношению к 10 %-ному и концентрированному растворам HCl, 3 %-ному раствору H₂SO₄ у обоих полимеров сравнима. Особенность поведения полимеров с 2РЗЦ+ГХЭ указанными отвердителями в 10 %-ном растворе NaCl состоит в том, различия практически нет. Оптимальный вариант состава 2ДОДФС+ГХЭ по *рисунку 1* в 1,5 раза более эффективен, чем 2РЗЦ+ГХЭ с отвердителем ДАДФС (*рисунок 2*).

Таким образом, приведенные выше наблюдения (*рисунок 1*) имеют место и в случае с эпоксидными полимерами на основе РЗЦ + ГХЭ, а сравнение диаграмм показывает, что в большинстве случаев по сравнению с эпоксидными полимерами на основе ДОДФС + ГХЭ полимеры на основе РЗЦ + ГХЭ менее устойчивы во всех средах (см. *рисунок 2*), что можно объяснить менее жесткой структурой полимеров на основе резорцина.

Самая низкая устойчивость полимеров проявляется по отношению к концентрированной серной кислоте. Падение массы образцов, связанное с деструктивными процессами, начинается через 1–1,5 часа, и лишь в случае эпоксидного полимера на основе диоксифенилсульфона и гексахлорэтана (отвердитель диаминодифенилсульфон) потеря массы начинается через 2 ч., что, по-видимому, связано с более высокой химической стойкостью сульфоновых групп. Как видно из *рисунков 1 и 2*, на кривой зависимости потери массы от времени экспозиции в концентрированной серной кислоте имеется максимум, а за адсорбционным процессом следует уменьшение относительной массы образца за счет набухания и деструкция.

Хорошей устойчивостью эпоксидные полимеры обладают в растворах хлорида натрия (*рисунки 1 и 2*). Это важно, поскольку прямо подтверждает эффективность использования эпоксидных полимеров в качестве герметиков для различных видов аппаратуры в консервной промышленности с учетом сохранения ее эксплуатационных характеристик.

В отличие от концентрированной серной кислоты, существенной разницы во влиянии ее разбавленных растворов на химическую стойкость хлорсодержащих эпоксидных полимеров не обнаружено.

Полученные полимеры больше всего теряют массу в концентрированной соляной кислоте (*рисунки 1 и 2*). Соляная кислота относится к электролитам с высоким давлением пара, она проникает в полимер с коэффициентом диффузии, близким к коэффициенту диффузии воды. Повышенное содержание эпоксидных групп приводит к увеличению количества сшивок в единице объема полимера, логическим следствием этого является повышение химической устойчивости. Доказательством этому могут служить приведенные на *рисунке 3* данные ТГА образца полимера до и после экспозиции в растворе 3 %-ной серной кислоты. Для снятия ТГА-кривых образец после экспозиции в растворе вакуумировался до постоянной массы.

Из *рисунка 3* можно заметить, что данные ТГА отличаются незначительно. Это может являться доказательством того, что изменения в полимере в данном случае связаны с адсорбционными процессами.

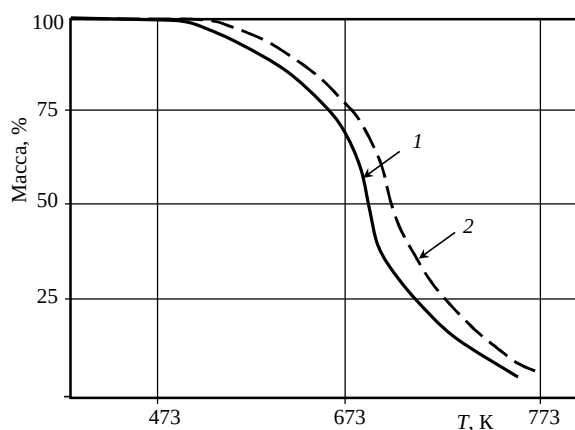


Рисунок 3 – Результаты ТГА эпоксидных полимеров на основе 2РЗЦ + ГХЭ (отвердитель ДАДФС: после экспозиции в 3 % H₂SO₄ в течение 6,2 часа (1) и до экспозиции (2)

Известно, что величина сорбции молекул агрессивной среды полимерами зависит от степени сшивки последних. Как уже указано выше, повышенное содержание эпоксидных групп приводит к увеличению количества сшивок в единице объема полимера, логическим следствием которого является повышение химической стойкости (рисунки 1 и 2).

Резюмируя, можно отметить, что химическая стойкость галогенсодержащих эпоксидных полимеров в зависимости от отвердителя повышается в ряду диэтилентриамин < диаминодифенилметан < изометилтетрагидрофталевого ангидрида < диаминодифенилсульфон.

Вероятно, более высокая химическая стойкость полимеров при применении ДАДФС и изометилтетрагидрофталевого ангидрида связана со стабильностью SO₂-групп, а также эфирных связей, образующихся при отверждении ангидридом.

Нами была исследована также устойчивость хлорсодержащих эпоксидных полимеров к различным маслам: растительному, дизельному, смазочному. Для этого подготовленные образцы погружались в эти масла и выдерживались в течение 48 ч. В результате эксперимента установлено, что указанные выше масла практически не оказывают влияния на хлорсодержащие эпоксидные смолы, так как не наблюдались изменения ни в массе, ни цвете образцов.

Таким образом, полученные хлорсодержащие эпоксидные полимеры обладают высокой химической стойкостью к разбавленным и концентрированным растворам щелочей и кислот, а также к некоторым маслам и солям, что позволяет рекомендовать их использование в качестве химически стойких пропиточно-заливочных компаундов в электротехнике и электронике.

Библиография

1. Иржак В.И. Эпоксидные полимеры и нанокompозиты. Черноголовка: «Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН», 2021. 319 с.
2. Калинина Н.К., Костромина Н.В., Осипчик В.С. Способы повышения химической стойкости композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров // Успехи в химии и химической технологии. 2007. Т. 21, № 5 (73) С. 60–64.
3. Гарипов Р.М., Квасов С.А., Софьина С.Ю., Кириллов А.Н. Влияние активных модификаторов на процесс отверждения эпоксиаминных композиций // Международная конференция студентов и аспирантов "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений": Тез. докл. Казань, 2001. С. 40.

References

1. Irzhak V.I. Epoxy Polymers and Nanocomposites. Chernogolovka: Editorial and Publishing Department of the Institute of Physical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 2021. 319 p. (In Russ.).
2. Kalinina N.K., Kostromina N.V., Osipchik V.S. Methods of Increasing the Chemical Resistance of Composite Materials Based on Epoxy Polymers. *Uspekhi v Khimii i Khimicheskoi tekhnologii = Advances in Chemistry and Chemical Technology*. 2007;21(5):60–64. (In Russ.).
3. Garipov P.M., Kvasov S.A., Sofina S.Yu., Kirillov A.N. The Influence of Active Modifiers on the Curing Process of Epoxyamine Compositions // International Conference of Students and Postgraduate Students "Synthesis, Properties Research, Modification, and Processing of High-Molecular-Weight Compounds": Abstracts. Kazan, 2001. P. 40. (In Russ.).