

Proprietățile mecanice ale unor rășini polimerice folosite în compounduri cu insecticide

OANA PETREU^{a*}, CONSTANTIN CIOBANU, CORNELIU HAMCIUC, TĂCHIBĂ VLAD-BUBULAC, DAN RO^aU

Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni", Iași, Aleea Grigore Ghica Vodă, Nr. 41A, 700487, Iași, România

Mechanical properties of epoxy resin ROPOXID-501 additivated with polyethylene glycol-400 and chlorendic anhydride were studied. The behaviour of those mixtures exposed different times at UV radiation was also investigated. The added chlorendic anhydride enhances the strain at the break, the hardness and elastic energy and improves the stability at UV radiation.

Keywords: epoxy resin, mechanical properties, UV radiation, additives

Rășina ROPOXID-501 este o rășină epoxidică lichidă cu structură diglicidileter-bisfenol A, cu o stabilitate bună în timp, o bună solubilitate în solvenți organici și compatibilă cu alți polimeri sintetici [1,2]. Este utilizată în diverse domenii precum industria constructoare de nave, avioane, mașini unelte, industria electrotehnică, industria de lacuri și vopsele, adezivi pentru lemn sau metal. Chimismul reticulării rășinilor epoxidice cu întăritori aminici a fost discutat din punctul de vedere al influenței efectelor sterice sau al efectelor catalitice produse de diferiți solvenți [3,5]. Date privind efectele combinate ale agenților de întărire cu ale solvenților sau plastifiantilor asupra proprietăților rășinii epoxidice sunt însă extrem de rare. În studiile efectuate în vederea realizării unor compounduri cu diferiți insecticizi a fost selectată această rășină datorită compatibilității ei cu polioli, solvenții folosiți pentru acești insecticizi [6]. De asemenea polioli pot avea și rol de plastifiant în amestec cu rășina epoxidică, deoarece ROPOXID-501 reticulată cu etilendiamină este casantă și neadekvată formării de filme de acoperire.

În lucrare s-a studiat influența produsă de adaosul de anhidridă clorendică asupra proprietăților mecanice ale filmelor obținute din rășina epoxidică ce conține un adaos de polietilenglicol-400. Modificările proprietăților mecanice ale acestor filme aditivat au fost urmărite și în urma iradierii UV, diferite intervale de timp, în comparație cu mostre de film neaditivat supuse aceluși tratament. Pentru elucidarea fenomenelor responsabile de modificarea proprietăților mecanice la rășinile epoxidice

compoundate s-au efectuat o serie de studii cu ajutorul spectroscopiei în infraroșu [7].

Parte experimentală

Materiale și metode

Rășina ROPOXID - 501 furnizată de S.C Policolor S.A este un produs lichid, incolor și inodor cu principale caracteristici tehnice:

- Vâscozitate dinamică 1000-1500 mPas;
- Echivalent epoxidic 0,51-0,55;
- Greutate echivalentă epoxi 182-196 g/echiv;
- Substanțe volatile maximum 0,15%;
- Cifra epoxi 29,07-32,35%.

Drept întăritor s-au folosit în toate cazurile etilendiamina.

Polieten glicolul-400 este un produs lichid obținut de la S.C. Terom S.A, incolor, fără miros, puțin volatil și stabil față de numeroase substanțe chimice. Are o solubilitate ridicată în apă. A fost folosit în amestec cu rășina epoxidică în proporție de 30% pentru probele neaditivat și 18,5 % pentru probele aditivat cu anhidridă clorendică.

Anhidrida clorendică, obținută de la Institutul de cercetări Petrochim-Ploiești este un compus organo-cloric utilizat ca aditiv antiinflamă și ca agent de reticulare pentru rășinile epoxidice. Formula chimică și principalele proprietăți fizice sunt date în tabelul 1.

Probele supuse testelor mecanice au fost pregătite astfel: o peliculă de rășină epoxidică, polieten glicol 400 și întăritor etilendiamină a fost depusă pe o placă de sticlă. Pelicula a fost dimensionată la grosimea de 0,8 mm. După

Tabelul 1
PRINCIPALELE PROPRIETĂȚI FIZICE ALE ANHIDRIDEI CLORENDICE

Formula chimică	C ₉ H ₂ Cl ₆ O ₃
Denumire chimică	Anhidrida acidului 4,5,6,7,8,8-hexacloro-endo-5-norbornen-2,3-dicarboxilic
Stare fizică	Solid cristalin, alb
Punct de topire (°C)	230-235
Conținut în acid clorendic (%)	1-3
Solubilitate în apă (23°C)	0,35%
Conținut în clor (%)	57,38
Coefficient de partiție în amestec o- diclorbenzen/apă	0,49

* email: opetreus@yahoo.com Tel.: (+40) 0232217454

întărirea peliculei, aceasta se desprinde de pe placa de sticlă și se stanbează 10 epruvete standard pentru determinarea proprietăților mecanice. O altă peliculă a fost realizată în aceleași condiții având în compoziție rășină epoxidică 61,6%, polietilen glicol 18,45%, anhidridă clorendică 12,3% și etilendiamină 7,65%. S-a procedat identic pentru confecționarea a 10 epruvete de probă aditivată. Câte 5 epruvete din fiecare set au fost folosite pentru determinarea tensiunii la rupere, alungirii relative, durității totale, modulului de elasticitate, rezilienței elastice și energiei elastice. Celelalte 5 epruvete din fiecare set au fost supuse iradierii UV câte 2,5; 5; 7,5 și 10 h, după care s-au determinat din nou proprietățile mecanice.

Spectrele IR au fost realizate cu un aparat Spectrometer SPECORD M 80, fie pe pelicule depuse direct pe pastila de KBr, fie pe pulberi înglobate în pastilă.

Testele mecanice au fost efectuate pe un aparat TIRA Test 2161, cu mașină de calcul înglobată și cuplat la computer pentru prelucrarea datelor.

Iradieră UV s-a realizat cu o lampă cu mercur de presiune medie tip HQE-40. Spectrul de emisie policrom a fost de 240-570 nm cu intensitatea de 30 mW/cm². Energia radiației a fost λ < 300 nm. S-a folosit un filtru de sticlă borosilicată și un filtru de apă distilată pentru prevenirea degradării termice. Filmele au fost poziționate pe un dispozitiv rotativ, la o distanță de 60 mm față de lampă.

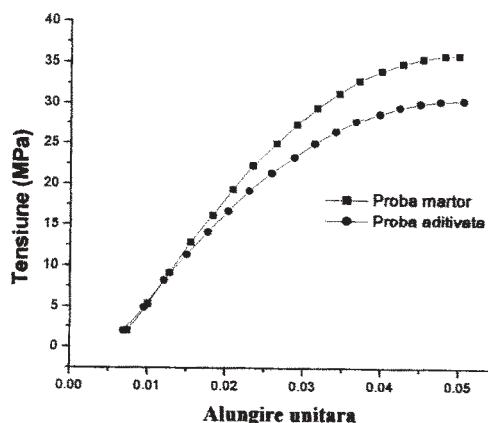


Fig. 1. Curbele tensiune - alungire pentru rășină epoxidică neaditivată (■) și aditivată cu anhidridă clorendică (●)

Rezultate și discuții

Influența adăosului de anhidridă clorendică asupra proprietăților mecanice ale rășinii epoxidice

În figura 1 este prezentat aspectul curbelor tensiune alungire la epruvete de rășină epoxidică ce conține polietilenglicol comparativ cu cea pentru epruvete ce conțin și anhidridă clorendică. Se remarcă alura asemănătoare a celor două curbe, tensiunea crescând cu alungirea, dar rezistența la rupere este mai mică pentru proba aditivată cu anhidridă clorendică.

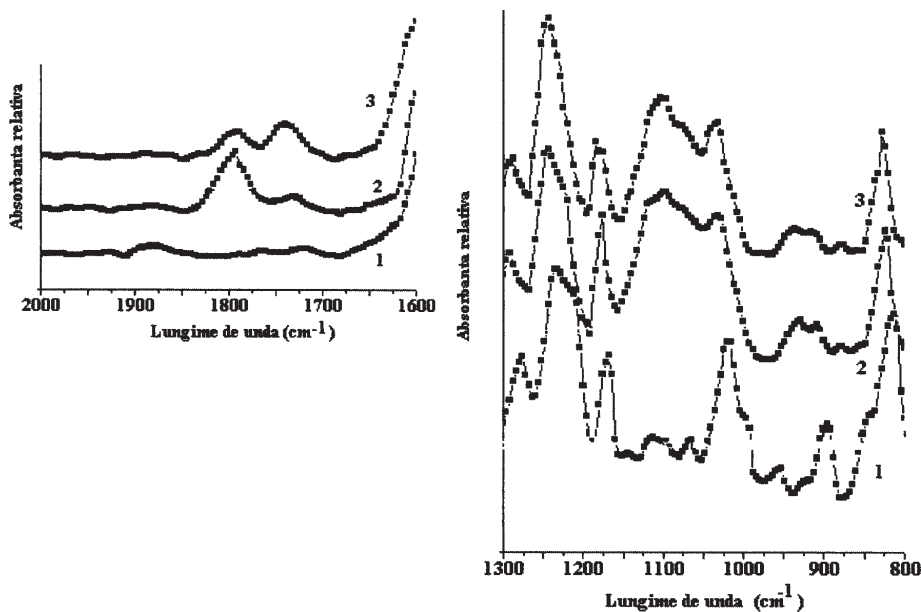
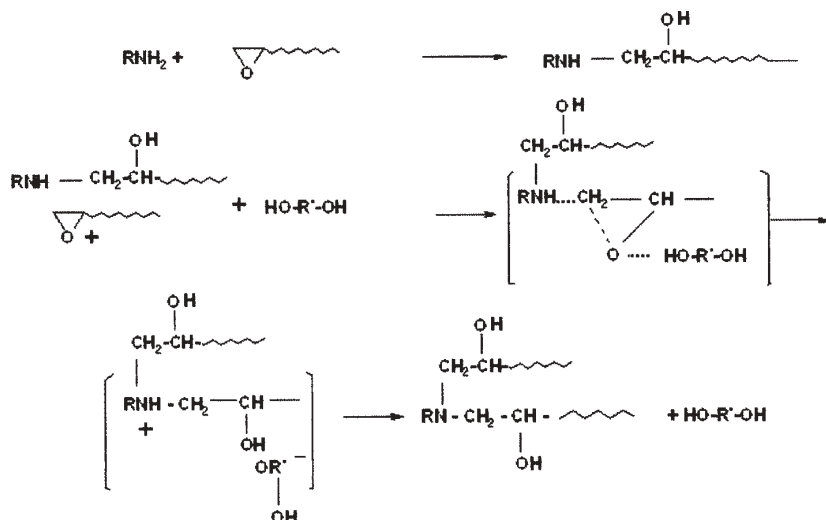


Fig. 2. Spectrele în IR în domeniul 2000-1600 cm⁻¹ (2a) și în domeniul 1300-800 cm⁻¹ (2b) pentru: rășină epoxidică reticulată (1), rășină epoxidică cu PEG și reticulată (2), rășină epoxidică aditivată cu anhidridă clorendică și reticulată (3)



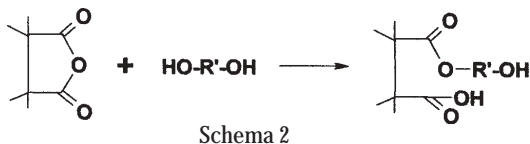
Schema 1

Tabelul 2
PRINCIPALELE PROPRIETĂȚI MECANICE ALE PROBELOR MARTOR ^{ai} ADITIVATE CU ANHIDRIDĂ CLORENDICĂ

Proba	Rezistența la rupere (MPa)	Alungirea la rupere (%)	Reziliența elastică (MPa)	Duritatea (MPa)	Energia elastică (J)	Modulul inițial (MPa)
Martor	34,29	4,99	0,51	0,98	30,74	1161,33
Aditivată	30,3	6,34	0,59	1,15	39,49	758

Tabelul 3
MODIFICĂRI ALE PROPRIETĂȚILOR MECANICE LA PROBELE MARTOR ^{ai} LA PROBELE ADITIVATE SUPUSE IRADIERII UV; INTERVALE CUPRINSE ÎNTRE 2,5 ^{ai} 10 h

Proprietăți mecanice	Proba martor				Proba aditivată			
	Valoare inițială	Valoare după iradiere 5 h	Valoare după iradiere 7,5 h	Valoare după iradiere 10 h	Valoare inițială	Valoare după iradiere 5 h	Valoare după iradiere 7,5 h	Valoare după iradiere 10 h
Rezistența la rupere (MPa)	34,29	31,48	33,99	10,08	30,30	67,40	57,01	47,82
Alungire la rupere (%)	4,99	4,20	4,90	4,68	6,34	4,16	3,59	3,01
Reziliența elastică (MPa)	0,51	0,49	0,52	0,11	0,59	1,11	0,80	0,58
Duritate (MPa)	0,98	0,79	1,02	0,36	1,15	1,41	0,89	0,67
Energie elastică (J)	30,74	26,5	26,37	9,36	34,49	56,9	41,67	32,63
Modulul Young (MPa)	1161,3	1021	1122	469,5	758	2046	2038	1990



Spectrele IR înregistrate în domeniul 1600-2000 cm^{-1} relevă faptul că la proba de rășină cu PEG, reticulată (2) apare un peak intens la 1800 cm^{-1} după 96 h de la adaosul întăritorului, în timp ce la rășina aditivată cu PEG și anhidridă clorendică (3) această vibrație este nesemnificativă în raport cu una nouă, situată la 1735-1740 cm^{-1} (fig. 2a). În domeniul 1300-800 cm^{-1} se poate observa o importantă amplificare a picurilor de la 1035 și 1085 cm^{-1} caracteristice grupărilor C-O-C și COOR (fig. 2b).

Pinând seama de mecanismul propus pentru procesul de reticulare a rășinilor epoxidice cu amine primare [8] (schema 1), putem presupune că adaosul de polioli (solvent purtător de grupe OH) va cataliza reticularea prin formarea de legături de hidrogen în starea de tranziție, situație care poate explica poziția benzii de la 1800 cm^{-1} .

Dacă în probă este și anhidrida clorendică, poate avea loc o reacție concurentă de formare a monoesterului acidului clorendic (schema 2). Acest ester va prezenta în spectrul IR [9] o vibrație caracteristică la 1735-1740 cm^{-1} . Acest monoester al acidului clorendic poate fi responsabil de producerea unor slabe reticulări suplimentare în timp, fapt ce se transpune din punct de vedere mecanic, în scăderea modulului inițial al probei aditivată precum și la reziliență, energie elastică și duritate mai mari (tabelul 2).

Influența iradierii UV asupra proprietăților mecanice ale rășinii epoxidice

Iradierea UV a probei martor la intervale de timp mai mici (2,5 h) nu modifică esențial proprietățile mecanice ale materialului. În schimb, o iradiere timp de 5, 7,5 și 10 h aduce cu sine variații importante ale principalelor caracteristici mecanice. Astfel, rezistența la rupere scade treptat, ajungând la valori de 3 ori mai mici după 10 h de iradiere. Modificări similare se pot remarca și la reziliența elastică, energia elastică și modulul inițial, fapt ce semnaleză degradări ale martorului în urma iradierii prelungite (tabelul 3).

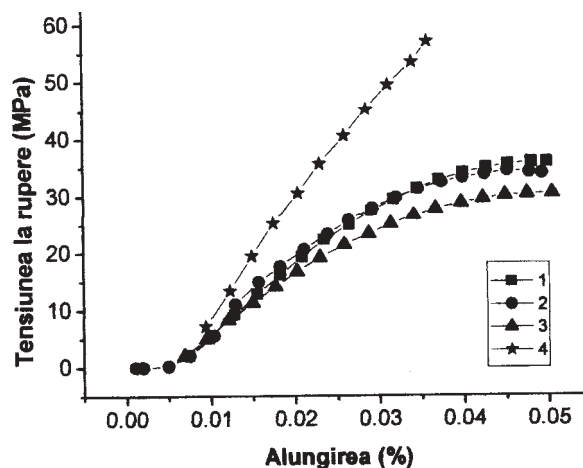


Fig. 3. Curbele tensiune - alungire pentru probele martor (1), probele martor iradiate UV 7,5 h (2), probe aditivă (3) și probe aditivă iradiate UV 7,5 h (4)

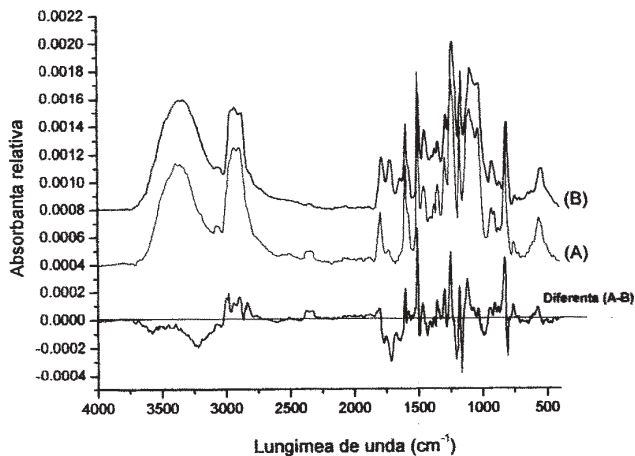


Fig. 4. Spectrele IR ale probei martor: (A) proba neiradiată, (B) proba iradiată 10 h, (A-B) diferența

Proba aditivată cu anhidridă clorendică a prezentat o creștere substanțială a rezistenței la rupere, însoțită de o scădere a alungirii și o dublare a modului inițial. Iradierea timp de 10 h diminuează aceste creșteri, dar valorile rămân superioare probelor aditivate și neiradiate. Se poate concluziona că aditivarea cu anhidridă clorendică îmbunătățește stabilitatea la iradiere UV a rășinii epoxidice. În figura 3 se ilustrează acest fapt pentru curbele rezistenței la rupere față de alungire.

În scopul elucidării fenomenelor responsabile de modificarea proprietăților mecanice ale probelor martor și celor aditivate cu anhidridă clorendică, s-au efectuat spectrele în infraroșu ale peliculelor depuse direct pe pastila de KBr și iradiate în condiții identice cu epruvetele pentru teste mecanice. În figura 4 sunt prezentate absorbânțele probei martor neiradiată în comparație cu cea iradiată UV timp de 10 h, alături de diferențele apărute. Se observă ca apar diferențe negative, care se asociază absorbânțelor benzilor nou apărute, și valori pozitive, ce marchează absorbânțele structurilor dispărute.

Se remarcă apariția unor benzi destul de intense la 1755, 1780 și 1000 cm^{-1} caracteristice structurilor carbonil și peroxidilor aromatici și alifatici. În același timp valorile pozitive ale absorbânțelor observate pe graficul diferenței A-B, la 2880-2960 și 1517 pot sugera modificări ale grupelor $\text{CH}_2\text{-CH}$ alifatic, respectiv $\text{C}_{\text{aromatic}}$ prin reacții de fotooxidare. Toate aceste modificări structurale explică scăderile observate la principalele caracteristici mecanice ale probei martor iradiate.

Spectrele IR înregistrate pentru proba aditivată cu anhidridă clorendică și iradiată 7,5 h (fig. 5) reflectă modificări structurale diferite față de proba martor. Apariția valorilor negative la 1760 și 1735 cm^{-1} în graficul diferenței atestă implicarea legăturilor esterice în procesul reticulării suplimentare. Unele modificări în zona 1535 și 1050-1300 cm^{-1} indică modificări ale structurilor aromatice, respectiv apariția de structuri carbonilice

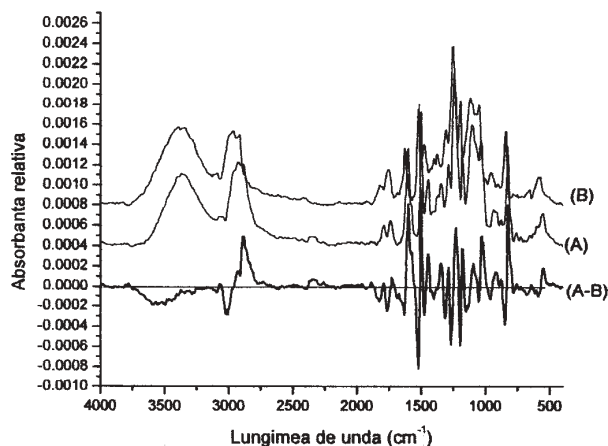


Fig. 5. Spectrele IR ale probei aditivată cu anhidridă HET: (A) proba neiradiată, (B) proba aditivată și iradiată 7,5 h, (A-B) diferența

suplimentare. În plus, la 1815 cm^{-1} nu apar benzi caracteristice structurilor de peroxizi alifatici. Aceste structuri nou apărute precum și lipsa formațiunilor care atestă o desulfurare fotooxidativă sunt responsabile pentru o rezistență mecanică îmbunătățită a probei aditivată cu anhidridă clorendică.

Concluzii

S-au realizat pelicule din rășina ROPOXID-501 aditivată cu polietilen glicol-400 și anhidridă clorendică pentru acoperirea diverselor suprafețe. Aditivarea cu anhidridă clorendică produce o îmbunătățire a alungirii la rupere, a durtății și a energiei elastice. Rășina epoxidică astfel aditivată manifestă o stabilitate deosebită supusă la iradiere UV, intervale de timp de până la 10 h.

Bibliografie

1. JIAWU, G. K., MONG, G.Z., *Termochimica Acta*, **352**, 2000, p. 153
2. HERRERA, M., MATUSCHEK, G., KETTRUP, A., *Termochimica Acta*, **361**, 2000, p. 69
3. ROMAO, B. M. V., DINIZ, M. F., AZEVEDO, M. F. P., LOURENCO, V. L., PARDINI, L. C., DUTRA, R. C. L., BUREL, F., *Polimeros*, **13**, nr. 3, 2003, p. 173
4. MCINTYRE, S., KALZAKORTA, I., LIGGAT, J. J., PETHRICK, R. A., RHONEY, I., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 2005, p. 8573-8579
5. PARKER, R. E., ISAACS, N. S., *Chem. Reviews*, **4**, 1959 p. 737
6. PETREU^a, O., HAMCIUC, C., SANDU, I., *Proceedings of 2-nd Bilateral Symposium "Functional Polymers"* 2-8 oct. 2006, Teltow-Germania
7. RO^u, L., CA^aCAVAL, C.N., CIOBANU, C., RO^u, D., ION, E. D., MORO^{anu}, C., ENĂCHESCU, M., *J. Photochem. Photobiol. (Chem.)*, **169**, 2005, p. 177
8. Kirk-Othmer (1981) *Encyclopedia of Chem. Technol.*, 3 Ed. N.Y. John Wiley & Sons, **10**, p. 387
9. BALABAN, A.T., BANCUI, M., POGANY, I., *Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică*, Ed Științifică și Enciclopedică, București, 1983

Întriat în redacție: 9.05.2007