

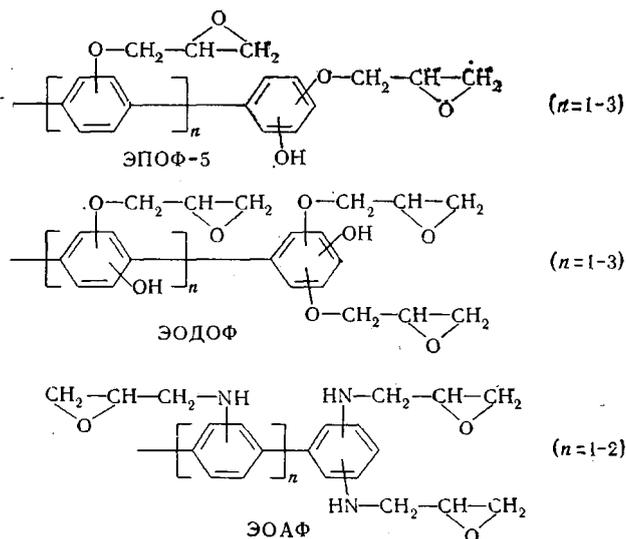
УДК 541.64:542.954

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ
ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

*А. А. Артюшина, В. П. Меньшутин, В. И. Елинек,
Л. Ф. Литвинова, Т. Н. Кольцова, А. Д. Вернадский,
М. С. Акутин*

Исследован процесс отверждения жесткоцепных полифункциональных эпоксидных олигомеров. Установлено, что последние отличаются высокой реакционной способностью на начальных стадиях превращения в пространственно-сшитые полимеры и после полного отверждения имеют высокие физико-механические показатели.

Известно, что плотность трехмерной сетки и прочностные характеристики эпоксидных полимеров зависят от строения олигомерного блока, его функциональности, химической природы структурирующего агента и условий проведения процесса отверждения. Поэтому особый интерес представляли исследования процессов отверждения новых типов эпоксидных олигомеров, содержащих в основной цепи ароматические ядра и отличающихся полифункциональностью и природой заместителей в структуре олигомерного блока. Представителями таких олигомеров являются синтезированные нами эпоксидированные олигооксифенилен (ЭПОФ-5) [1], олигодиоксифенилен (ЭДОФ) [2], олигоаминофенилен (ЭОАФ) [3], свойства которых приведены в табл. 1. Предполагаемые структурные формулы эпоксидных олигомеров представлены ниже



Достаточно высокое содержание реакционноспособных групп в эпоксидных олигомерах дает основание предположить, что эти соединения

будут отличаться высокой активностью в процессе превращения их в пространственно-сшитые полимеры и обеспечивать образование жестких эпоксиполимеров.

Для исследования структурных превращений помимо химических методов использовали термографический [4], dilatометрический [5], гравиметрический [6], термомеханический [7] методы и ИК-спектроскопию [8].

В качестве отвердителей использовали малеиновый ангидрид с т. пл. 54°, 4,4'-диамино-3,3'-диметоксидифенилметан с т. пл. 98–100° ($M=258$); триэтаноламинотитанат (содержание бутокси групп 8–10%).

Изучение процессов отверждения с помощью термографического метода в условиях плавного подъема температур от 20 до 120° позволило установить, что превращение жесткоцепных полифункциональных эпоксидных олигомеров в пространственно-сшитые полимеры начинается уже при 40–

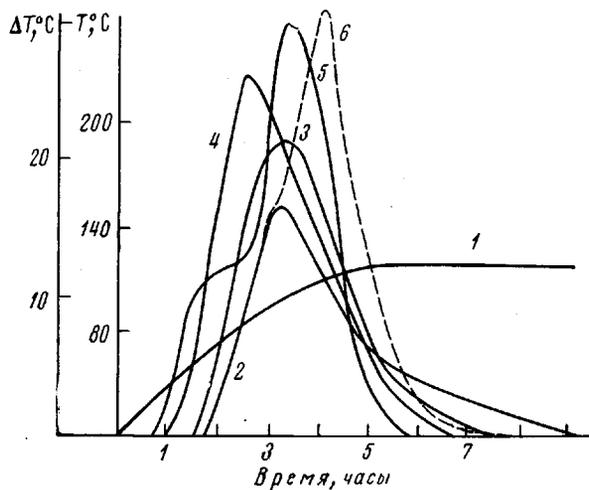


Рис. 1. Термограммы отверждения триэтаноламинотитанатом эпоксидных смол ЭД-5 (2), ЭПОФ (3), ЭОДОФ (4), ЭОАФ (5), ЭПОФ-5+ЭА (6); 1 — кривая подъема температуры

60° и наиболее интенсивно протекает в первые 2 часа, о чем свидетельствует резкий подъем дифференциальных кривых (рис. 1). При этом за счет экзотермического эффекта реакции температура исследуемых образцов повышается на 20–30°, завершается процесс через 5–6 час. с момента начала реакции. Следует отметить, что чем выше содержание эпоксидных групп в олигомере, тем при более низких температурах начинается, интенсивнее протекает и быстрее заканчивается отверждение. Несмотря на одинаковое содержание эпоксидных групп в олигомерах ЭД-5 и ЭПОФ-5, процесс превращения последнего протекает более интенсивно, что определяется, на наш взгляд, строением олигомерного блока жесткоцепного олигомера и более компактным расположением реакционноспособных групп.

Исследования проб, отобранных на ранних стадиях процесса отверждения ЭПОФ-5, показали, что уже в первые 2 часа в реакцию вступает более 50% эпоксидных групп и выход полимера при этом составляет ~70%. По истечении 6 час. даже при 120° выход эпоксиполимера составляет 90,5%. Термомеханические исследования этих же образцов показали, что в образцах, отобранных в моменты времени, соответствующие восходящей линии дифференциальной кривой, имеет место повышение температуры стеклования T_g , однако высокоэластическая область отсутствует, что обусловлено, очевидно, образованием на этой стадии отверждения лишь отдельных каркасов, мало связанных друг с другом. Область высокоэластического со-

Таблица 1

Свойства эпоксидных олигомеров

Свойства	ЭПОФ-5	ЭДОФ	ЭОАФ
Внешний вид	Высоковязкий продукт от темно-коричневого до черного цвета		
Удельный вес, г/см ³	1,14—1,15	1,15—1,16	1,10—1,12
$\eta \cdot 10_{30}^{-3}$, суаз	7,9—9,0	6,8—7,0	4,8—5,0
Содержание эпоксидных групп, %	18—20	25—27	30—36
Содержание летучих, %	1,5	1,4	1,5
Содержание хлора (не более), %			
общего	1,5	1,5	2,0
ионного	0,02	0,02	0,15
Растворимость, %	Ацетон, диоксан, ДМФ		
100	Вода, бензол, толуол		
0			

Таблица 2

Исследования образцов в процессе отверждения ЭПОФ-5
(Отвердитель — 15 вес. ч. триэтаноламинотитанат
на 100 вес. ч. олигомера)

Содержание эпоксигрупп, %	Содержание растворимой фракции, %	T_c , °C	Относительная деформация, %	$T_{разл.}$, °C
100	100	—	—	—
58	77	35—40	Течет	—
46	53	45—50	Течет	—
*	32	57	16,0	280
—	24	60	8,0	280
—	19	65—70	3,5	280
—	13	—	—	—
—	9	90	2,2	280

* В связи с образованием геля здесь и ниже содержание эпоксигрупп в образце определить не удалось.

стояния появляется по истечении 2 час. с начала процесса, причем с увеличением длительности нагревания T_c возрастает, а деформируемость образцов — уменьшается (табл. 2). Это свидетельствует об образовании достаточно «сшитого» трехмерного каркаса.

Исследования процессов превращения жесткоцепных эпоксидных олигомеров dilatометрическим методом показали также их повышенную реакционную способность. Так, 90%-ный выход трехмерных полимеров достигается при 120° уже через 45—60 мин., а для эпоксиполимеров на основе ЭД-5 только через 6 час. (рис. 2). Dilatометрический метод исследования процесса отверждения позволил установить значительную зависимость последнего от температуры структурирования, химической природы отвердителя, наличия разбавителя, строения олигомерного блока самого эпоксидного олигомера и других факторов. Так, изменение температуры с 80 до 120° способствует повышению скорости превращения олигомера в 2—3 раза (табл. 3).

Введение активного разбавителя в реакционную систему вызывает понижение скорости превращения особенно на начальных стадиях. Послед-

нее важно для жесткоцепных полифункциональных эпоксидных олигомеров, так как позволяет регулировать их «жизнеспособность». Применение активного разбавителя, например эпоксиданилинового олигомера (ЭА), позволяет сместить начало реакции отверждения в область более высоких

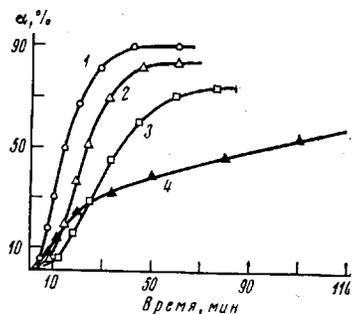


Рис. 2. Изменение степени превращения α в процессе отверждения смолы ЭОДОФ: 1 — 120°; 2 — 100°; 3 — 80°; 4 — ЭД-5 при 120°

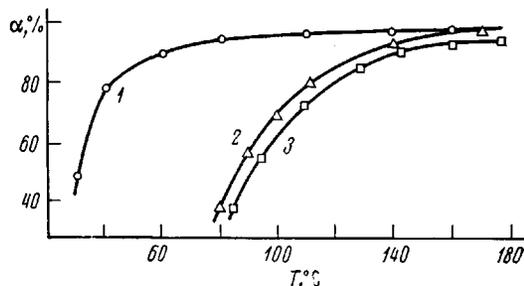


Рис. 3. Влияние температуры отверждения на степень превращения α для ЭОАФ (1), ЭОДОФ (2) и ЭПОФ (3). Отвердитель — расчетное количество диаминдиметоксидифенилметана

температур, а гелеобразование начинается на 1 час позже, чем для исходного ЭПОФ-5 (рис. 2); на 100 вес. ч. ЭПОФ-5 берется 100 вес. ч. ЭА. Конечный выход эпоксиполимера при введении активного разбавителя можно повысить, увеличив длительность или температуру отверждения.

Таблица 3

Влияние различных факторов на характер процесса отверждения жесткоцепных эпоксидных олигомеров

Состав реакционной системы, вес. ч.	T, °C	Время, мин.	Скорость превращения, * %/мин	Глубина отверждения, %
ЭПОФ (100) + триэтаноламинотитанат (12,5)	80	102,5	1,17	81,0
	100	80,0	1,16	88,1
	120	55,0	2,82	91,4
ЭПОФ (100) + малеиновый ангидрид (41)	80	90,0	1,87	81,6
	100	70,0	2,48	82,4
	120	45,0	6,15	84,5
ЭПОФ (100) + ЭА (100) + триэтаноламинотитанат (25)	80	300,0	0,20	44,5
	100	135,0	0,60	45,0
	120	105,0	0,82	50,0
ЭПОФ (100) + ЭЭ (5) + триэтаноламинотитанат (15) **	80	145,0	0,63	51,0
	100	120,0	1,36	54,5
	120	76,0	4,52	68,0
ЭПОФ (100) + ЭА (100) + диамин (54)	80	105,0	1,70	73,0
	100	80,0	3,30	80,0
	120	65,0	5,18	88,5
ЭОДОФ (100) + ЭА (100) + диамин (54)	80	90,5	1,85	73,9
	100	70,0	3,50	82,3
	120	65,0	5,18	88,5
ЭОАФ (100) + ЭА (100) триэтаноламинотитанат (25)	80	75,0	1,96	75,0
	100	47,0	3,80	84,6
	120	40,0	5,33	90,0
ЭД-5 (100) триэтаноламинотитанат (12,5)	120	360,0	1,13	90,5

* Скорость превращения определяли при 20%-ном отверждении олигомера.

** ЭЭ — продукт этерификации ЭПОФ олеиновой кислотой.

Химическая природа сшивающего агента также сказывается на характере процесса превращения. Так, отвердитель аминного типа с высокой удельной функциональностью (диаминодиметоксибензилметан) позволяет не только увеличить скорость реакции, но и значительно повысить

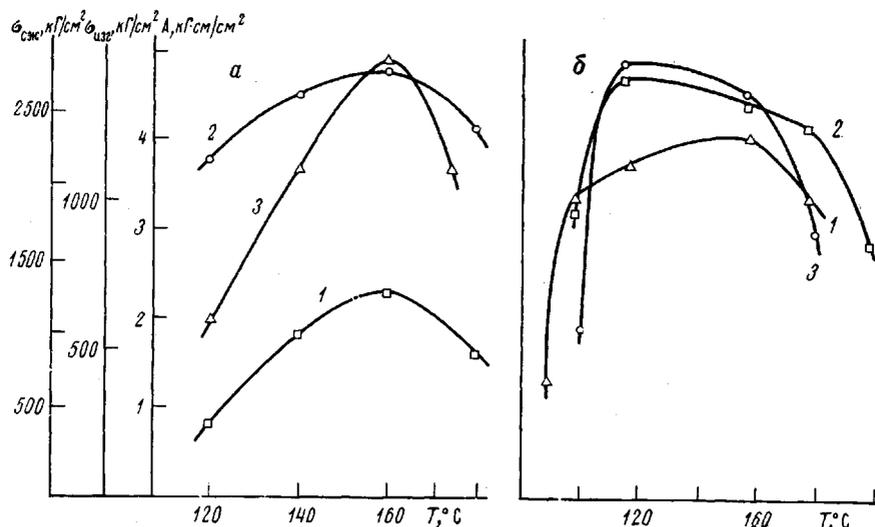


Рис. 4. Влияние температуры структурирования на прочностные показатели эпоксидного полимера на основе композиции ЭОАФ+ЭА, отвержденной диаминодиметоксибензилметаном (а) и малеиновым ангидридом (б):

1 — удельная ударная вязкость (А), 2 — сжг. 3 — сж. Выдержка при указанных температурах по 2 часа, количество отвердителя — расчетное (диаминодиметоксибензилметана — 27 вес. ч. на 100 вес. ч. олигомера, малеинового ангидрида 41 вес. ч.)

глубину превращения (табл. 3). Следует отметить, что с ростом содержания реакционноспособных групп в жесткоцепных эпоксидных олигомерах наблюдается тенденция к увеличению выхода и скорости превращения последних в пространственно-сшитые полимеры (табл. 3). При этом на ранних стадиях процесса наблюдается автоускорение, а при достаточно глубоких степенях — автоторможение (рис. 2).

Изложенные выше данные о высокой реакционной способности новых типов эпоксидных олигомеров хорошо согласуются и с данными ИК-спектроскопии. Сопоставление ИК-спектров исследуемых олигомеров в процессе отверждения показало существенное изменение интенсивности полос поглощения в области 750–870, 900–920, 1250 и 3030 см^{-1} , характерных для эпоксидных групп. Кроме того, значительное изменение интенсивности характеристических полос в области 3200–3600 см^{-1} указывает на участие в процессе отверждения и ОН-групп.

Анализ изменения оптической плотности полосы 910 см^{-1} при отверждении ЭОАФ, ЭДОФ и ЭПОФ показал, что вплоть до 50–70%-ного превращения эпоксидных олигомеров в пространственно-сшитые полимеры скорость процесса достаточно велика, а затем наблюдается замедление реакции, связанное с увеличением структурной вязкости системы и диффузионными затруднениями, приводящими к торможению при 80–90%-ном превращении. Поэтому повышение температуры до 160–180°, по данным ИК-спектроскопии и гравиметрического анализа, позволяет завершить процесс более глубоко (рис. 3).

Для суждения о завершенности процесса структурирования жесткоцепных олигомеров исследованы изменения физико-механических показателей эпоксиполимеров. Так, например, при отверждении реакционной системы ЭОАФ–ЭА–диамин полученные зависимости изменения прочности при сжатии, изгибе и ударной вязкости показали, что завершенность про-

Таблица 4

Некоторые физико-механические свойства полимеров
(Во все композиции введен ЭА в весовом соотношении олигомер:
разбавитель = 1 : 1; количество отвердителя — расчетное от содержания
эпоксидных групп)

Показатели	Тип отвердителя и композиция					
	малеиновый ангидрид			диаминодиметокси-фенилметан		
	ЭПОФ-5	ЭДОФ	ЭОАФ	ЭД-5	ЭПОФ-5	ЭОАФ
Удельный вес, $г/см^3$	1,15	1,16	1,14	—	1,18	1,16
Прочность, $кг/см^2$						
при сжатии	1700	2100	2400	1300	2100	2900
при изгибе	1100	1500	1000	950	800	700
Ударная вязкость, $кг \cdot см/см^2$	6,0	6,0	8,0	15,0	6,0	5,0
Твердость по Бринеллю, $кг/мм^2$	33,0	35,0	38,0	25,0	35,0	40,0
Модуль упругости $E \cdot 10^4$, $кг/см^2$	4,9	—	5,0	—	5,2	5,7
Водопоглощение, %	0,05	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03

процесса превращения достигается при 160° : при этой температуре указанные характеристики имеют максимальные значения (рис. 4, а). При структурировании ЭОАФ малеиновым ангидридом процесс интенсивно протекает уже при комнатной температуре (рис. 4, б), что обусловлено наличием третичного атома азота в структуре исходного олигомера, который и катализирует процесс отверждения. При этом максимальная прочность при изгибе и сжатии достигается при 120° , а ударная вязкость — при 160° .

Из анализа данных табл. 4 следует, что полимеры на основе новых типов эпоксидных олигомеров характеризуются повышенной прочностью и жесткостью. Так, прочность при их сжатии составляет $2000-3000 \text{ кг/см}^2$, а модуль упругости $(4,9-5,7) \cdot 10^4 \text{ кг/см}^2$, что в 1,5–2 раза выше прочностных промышленных марок эпоксидных полимеров на основе ЭД-5.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
11 IX 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. 300488; Бюлл. изобретений, 1971, № 13.
2. Авт. свид. 326197; Бюлл. изобретений, 1972, № 4.
3. Авт. свид. 406856, 1973; Бюлл. изобретений, 1973, № 46.
4. Н. В. Александров, В. И. Елинек, О. Ю. Шокальская, Технология электропромышленности, 1970, вып. 6.
5. Л. И. Зотов, Л. И. Седов, Пласт. массы, 1969, № 9, 68.
6. G. Azo, J. Polymer Sci., 39, 475, 1959.
7. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физикохимии полимеров, «Химия», 1967.
8. Л. Беллами, ИК-спектры сложных молекул, «Мир», 1965.