

7. D. E. Applequist, D. T. O. Brien, J. Amer. Chem. Soc., 85, 743, 1963.
 8. H. Gilman, A. H. Haubein, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1515, 1944.
 9. K. Ziegler, H. G. Gellert, Annalen Chem., 567, 179, 1950.
 10. W. H. Glaze, J. Lin, E. G. Felton, J. Organ. Chem., 31, 2643, 1966.
 11. M. Roha, Advances Polymer Sci., 1, 512, 1960.
 12. B. H. Zimm, R. W. Kiev, J. Polymer Sci., 37, 19, 1959.
-

УДК 541.64:542.954

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА ТРИЭТАНОЛАМИНОТИТАНОМ

Омельченко С. И., Бокало Г. А., Запунная К. В.

В последнее время для отверждения эпоксидных олигомеров успешно используют триэтаноламинотитанат (ТАТ), представляющий собой смесь продуктов переэтерификации тетрабутоксититана триэтаноламином.

Этот отвердитель сообщает продуктам повышенную твердость и прочность, химическую стойкость, хорошие адгезионные и диэлектрические свойства [1–4]. Однако процесс отверждения эпоксидных олигомеров ТАТ изучен мало [5–8], отсутствуют какие-либо сведения о его механизме.

Настоящая работа посвящена изучению отверждения эпоксидного дифенилолпропанового олигомера ТАТ и исследованию влияния на этот процесс соотношения исходных компонентов.

В работе использовали эпоксиолигомер ЭД-20, подвергнутый очистке методом переосаждения из серного эфира петролейным эфиром. Продукт сушили в вакууме до постоянного веса.

M_n исходного эпоксиолигомера, определенная эбуллиоскопическим методом, равна 400. Содержание эпоксидных групп 21,0%, эпоксидный эквивалент ($\mathcal{E}\mathcal{E}$) = 204,7, n_D^{20} 1,5739, d_4^{20} 1,1620.

ТАТ очищали методом жидкостной адсорбционной хроматографии. В качестве элюента применяли осущененный хлороформ.

M_n ТАТ 366, гидроксильный эквивалент 170, d_4^{20} 1,3304, n_D^{20} 1,5537. Найдено, %: С 42,18, Н 7,91, N 7,93; количество бутоксигрупп 4,7.

Исследование проводили методом ДТА с привлечением ИК-спектроскопии и анализа гель-золь-фракций. Кривые ДТА записывали на дериватографе при скорости нагревания 2 град/мин. Кинетические параметры по данным ДТА рассчитывали методом Борхардта и Даниэльса [9]. ИК-спектры снимали на приборе UR-20. Содержание гель-золь-фракций определяли исчерпывающей экстракцией в ацетоне.

Анализ термограмм, приведенных на рис. 1, указывает на различный характер отверждения композиций с разным соотношением исходных реагентов. Кривые ДТА составов с большим избытком эпоксидного олигомера (кривые 1, 2) имеют по два экзотермических пика с максимумами при 135 и 165°, что свидетельствует о протекании процесса в две стадии. Увеличение содержания отвердителя более 25 вес.ч. на 100 вес.ч. олигомера (соотношение $\mathcal{E}\mathcal{E}/\mathcal{G}\mathcal{E}=2,4$) приводит к исчезновению второго пика на термограммах, понижению характеристических температур, соответствующих началу процесса, достижению максимума его развития и окончанию. При содержании ТАТ 40 вес.ч. на 100 вес.ч. олигомера, т. е. при близком к эквивалентному соотношению эпоксидных и гидроксильных групп, понижается суммарный тепловой эффект процесса отверждения, уменьшается энергия активации и возрастает эффективная константа скорости (таблица).

Характеристика процесса отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20

Количество ТАТ, вес. ч. на 100 вес. ч. ЭД-20	ЭЭ/ГЭ	Тепловой * эффект, ккал/г	Энергия активации *, ккал/моль	Константа скорости * $k \cdot 10^3$ сек ⁻¹	Степень превращения эпоксигрупп, % *
15	4,5	52,5/19,8	20,1/20,8	1,53/2,43	23,0/90,6
20	3,2	50,5/31,5	29,2/19,5	1,53/1,86	34,0/99,8
30	1,9	77,8/-	22,1/-	1,62/-	86,0/58,0
40	1,2	65,1/-	15,4/-	1,92/-	

* В числителе для первой стадии отверждения, в знаменателе — для второй.

Данные ДТА согласуются с результатами исследования влияния содержания отвердителя на скорость и глубину процесса гелеобразования. Из рис. 2 следует, что с увеличением содержания ТАТ в системе наблюдается значительное возрастание скорости формирования геля. Выход гель-фракции не зависит от соотношения реагентов и достигает практически 100% для всех изученных систем.

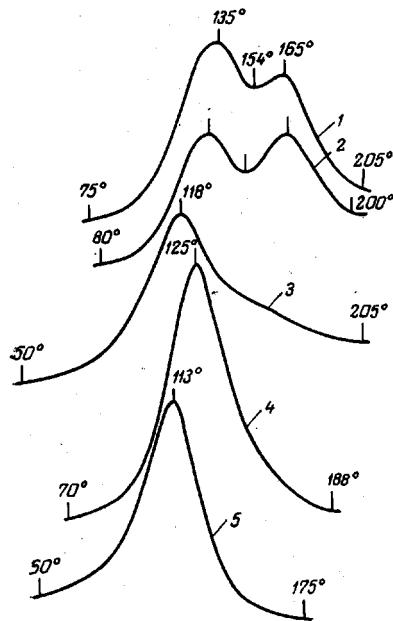


Рис. 1

Рис. 1. Кривые ДТА смесей ЭД-20 с ТАТ. Соотношение эпоксидного и гидроксильного эквивалентов (ЭЭ/ГЭ): 1 – 4,5; 2 – 3,2, 3 – 2,4; 4 – 1,9; 5 – 1,2

Рис. 2. Кинетика гелеобразования в процессе отверждения ЭД-20 при соотношении ЭЭ/ГЭ: 1 – 4,5; 2 – 3,2; 3 – 2,4; 4 – 1,9; 5 – 1,2

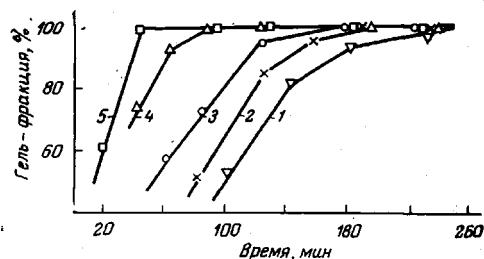


Рис. 2

Анализ ИК-спектров показал (рис. 3), что в процессе отверждения наблюдается понижение интенсивности полос поглощения эпоксидных групп при 920 и 870 см^{-1} , гидроксильных групп в области 3200 – 3600 см^{-1} и возрастание интенсивности полос поглощения простых эфирных связей при 1110 см^{-1} . На конечных ступенях превращения наблюдается появление полосы небольшой интенсивности в области 1640 – 1660 см^{-1} , которая может быть обусловлена деформационными колебаниями ОН-связи в воде [10].

В процессе отверждения эпоксиолигомера триэтаноламинотитанатом могут проходить четыре реакции: 1) взаимодействие эпоксидных групп с гидроксильными группами ТАТ, катализируемое третичной аминогруппой отвердителя; 2) полимеризация α -окисных циклов, катализируемая

ТАТ; 3) реакция вторичных гидроксильных групп полимерных продуктов, образующихся по реакции (1), с эпоксидными группами; 4) конденсация гидроксильных групп с выделением воды; 5) взаимодействие бутоxильных и гидроксильных групп.

Первая и вторая реакции должны протекать с большей скоростью, чем третья, четвертая и пятая, поскольку в последних трех случаях в реакции принимают участие вторичные OH-группы, а они менее реакционноспособны, чем первичные. Кроме того, процессы эти проходят на более поздних стадиях превращения, когда проявляются существенные диффузионные затруднения и увеличиваются пространственные препятствия при контакте реакционных центров.

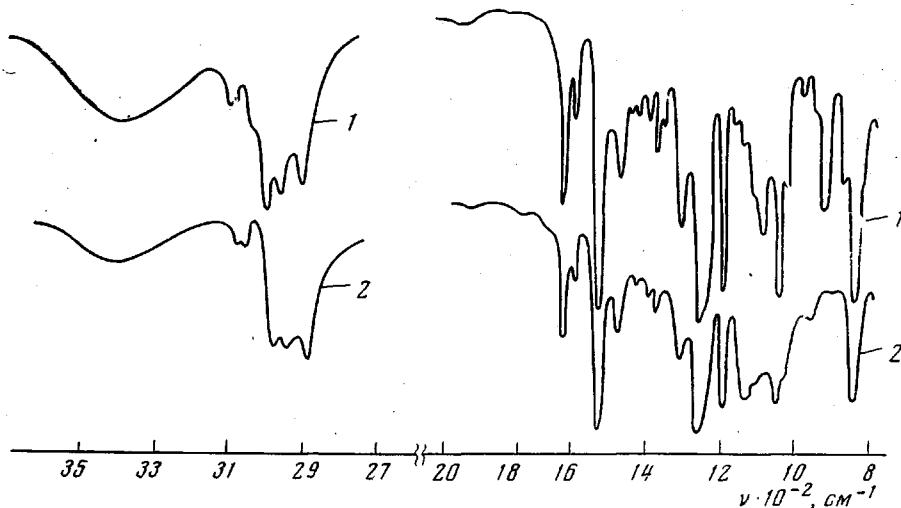


Рис. 3. ИК-спектры смеси ЭД-20 с ТАТ при соотношении ЭЭ/ГЭ=3,2 до (1) и после отверждения при 120° (2)

Рассмотрение полученных экспериментальных данных показывает, что при малом содержании отвердителя (15–20 вес.ч.), когда соотношение ЭЭ/ГЭ=3,2–4,5, процесс отверждения четко расчленяется на две стадии. На первой, вероятно, в основном протекает реакция (1). Это подтверждается 20–30%-ным превращением эпоксидных групп (таблица), что соответствует тому их количеству, которое должно израсходоваться на реакцию (1). На второй стадии, очевидно, проходят последующие реакции. С увеличением содержания отвердителя, естественно, преобладающей становится реакция (1), процесс идет с большей скоростью, меньшей энергией активации и в одну стадию. Особенно активно проходит процесс при соотношении компонентов, близком к эквивалентному, так как в этом случае практически все эпоксидные группы расходуются на реакцию (1). Однако при таком соотношении вследствие высокой степени спшивки и большой скорости формирования геля несколько понижается общая конверсия эпоксидных групп. В целом же степень превращения эпоксидных групп при отверждении эпоксиолигомера ТАТ высока, в самом неблагоприятном случае она составляет ~60% (таблица). Достигается довольно глубокое превращение и гидроксильных групп – изменение полос поглощения OH-групп тем больше, чем ниже содержание отвердителя в системе. Это указывает на протекание реакций 3 и 4, которые, как и реакции 1 и 2, могут катализироваться третичной аминогруппой. Появление в ИК-спектрах отверженных продуктов полос поглощения деформационных колебаний при 1660 см^{-1} позволяет предположить возможность протекания реакции 4, однако эта полоса может быть приписана и возникновению двойных связей.

Таким образом, полученные данные показывают, что отверждение эпоксидного олигомера ТАТ является сложным процессом, включающим параллельно-последовательное протекание пяти реакций. Вклад той или иной реакции, а следовательно, и скорость формирования трехмерного полимера и его химическая структура существенно зависят от соотношения исходных компонентов. Для активирования процесса и получения полимера с более однородной сеткой предпочтительно использовать близкое к эквивалентному соотношение эпоксидных и гидроксильных групп. Отверждение таких систем протекает в основном по реакции 1 и его целесообразно проводить в интервале температур 100–120°.

В тех случаях, когда требуется увеличить жизнеспособность систем, можно использовать значительный избыток эпоксидного олигомера. В этом случае необходим более длительный и высокотемпературный режим нагревания от 120 до 150°, а полимер вследствие протекания реакций (2)–(5) будет характеризоваться менее однородной структурой и меньшей плотностью спшивки.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
24 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Д. Аврасин, Л. Ф. Мартынкина, Пласт. массы, 1974, № 3, 69.
2. M. Markovitz, Пат. США 3776978, 1973; РЖХим, 1973, 23C653П.
3. Е. И. Попов, И. В. Григорович, Л. П. Маврина, С. М. Киреева, Л. А. Наумец, А. А. Петухов, В. А. Беляев, Авт. свид. 418504, 1969; Бюлл. изобретений, 1974, № 9.
4. Э. П. Николаева, Л. Н. Козакова, Б. Е. Кученок, А. Е. Калаус, Авт. свид. 430128, 1972; Бюлл. изобретений, 1974, № 20.
5. Ю. В. Жердев, М. Ю. Коринджасова, Г. С. Титаренко, Пласт. массы, 1969, № 4, 21.
6. И. А. Бровкина, М. Ю. Коринджасова, Труды Московского авиационного ин-та, 1975, вып. 319, стр. 38.
7. А. Р. Бельник, П. Г. Бабаевский, В. П. Говор, И. Г. Гуртовник, Сб. Технология, физико-технические свойства и применение стекловолокнистых материалов, ВНИИ стеклопластиков и стеклянного волокна, 1975, стр. 18.
8. А. А. Артюшина, В. П. Меньшутин, В. И. Елинек, Л. Ф. Литвинова, Т. Н. Колычова, А. Д. Бернадский, М. С. Акутин, Высокомолек. соед., A17, 1403, 1975.
9. H. J. Borchardt, F. Daniels, J. Amer. Chem. Soc., 79, 41, 1957.
10. А. Гордон, Р. Форд, Спутник химика, «Мир», 1976.

УДК 541.64.5/2.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ НА ОСНОВЕ 1,4-ДИХЛОР-2,2-ДИ-(*n*-КАРБОКСИФЕНИЛ)ЭТИЛЕНА

Дорофеев В. Т., Соколенко В. Н., Олексюк И. А.,
Середина Л. А.

Одним из важных направлений химии высокомолекулярных соединений является получение и исследование жесткоцепных ароматических полиамидов, обладающих комплексом ценных свойств [1]. Однако переработка промышленных образцов этого класса полимеров затруднена вследствие повышенной жесткости цепей макромолекул и сильного межмолекулярного взаимодействия. Введение в цепь макромолекул различных мостиковых групп атомов, значительно улучшающих их перерабатываемость, неизбежно приводит к понижению термостойкости и ухудшению прочностных показателей изделий из них.