

Возвращаясь к рис. 1, а, следует отметить, что наличие спектрального интервала оптического поглощения свидетельствует о существовании набора участков сопряжений различной длины. Кроме того, увеличение оптической плотности, смещение кривых в длинноволновую область, размывание их краев показывает, что с увеличением температуры обработки наряду с количественным ростом участков сопряжения имеет место их статистическое перераспределение по длине, приводящее к увеличению доли более длинных участков сопряжений.

Данный вывод подтверждается исследованиями спектров поглощения ПАИ-пленок, термообработанных при 250° в течение различного времени (рис. 4), из которых следует, что процесс формирования участков сопряжения и их статистическое перераспределение по длине носит релаксационный характер и практически завершается при термообработке в течение 3 час. Эти данные хорошо согласуются с результатами термогравиметрических исследований, приведенных выше на рис. 3. Кинетические кривые, характеризующие зависимость потери веса образца во времени, в результате процессов термических превращений полимера достигают максимума также через 3 час.

Такой характер кривых потери веса в широком температурном интервале и спектров оптического поглощения, по-видимому, связан с одновременным протеканием в полимере нескольких реакций, обусловливающих, с одной стороны, разрыв слабых связей, приводящий к росту количества имидных циклов, с другой — изомеризацию этих циклов с образованием и ростом участков полисопряжений. Первый процесс приводит к образованию летучих продуктов, второй — к повышению термодинамической стабильности системы. При каждой данной температуре обработки реализуется состояние, в котором завершаются данные реакции, но создаются условия, способные катализировать дальнейшие превращения при повышении температуры.

Таким образом, проведенные исследования показали, что изменение цвета ПАИ-пленок при их термообработке в интервале температур 120—420° может быть обусловлено образованием в молекулах полимера систем полисопряжения с межмолекулярным π-электронным обменным взаимодействием.

Московский институт
инженеров гражданской авиации

Поступила в редакцию
20 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Треззев, Т. А. Угарова, В. В. Астахин, Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, 14.
2. В. С. Вощев, Б. И. Михалтьев, Б. И. Сажин, Н. Д. Малегина, Б. В. Котов, Т. А. Гордина, Высокомолек. соед., B15, 361, 1973.
3. Органические полупроводники, под ред. В. А. Каргина, «Наука», 1968, стр. 241.
4. А. А. Дулов, А. А. Слинкин, Органические полупроводники, «Наука», 1970, стр. 65.
5. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полимида — новый класс термостойких полимеров, «Химия», 1968, стр. 89.
6. R. A. Meyers, J. Polymer Sci., 7, A-1, 2757, 1969.

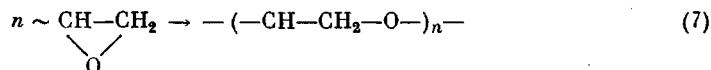
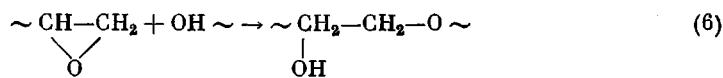
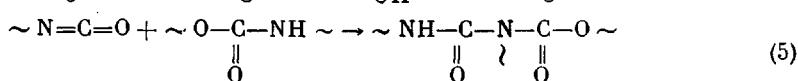
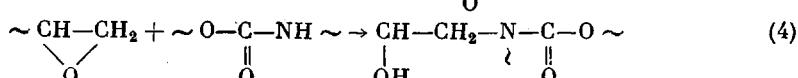
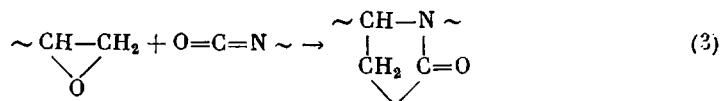
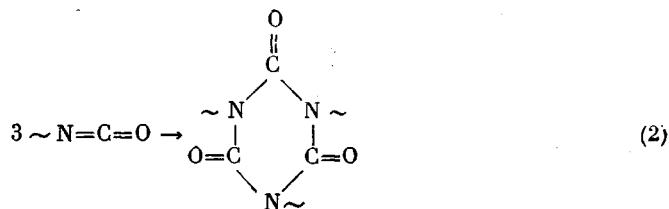
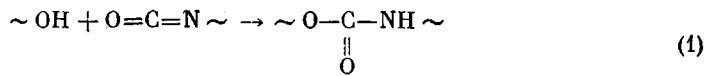
УДК 541.64:547.239

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА С ДИИЗОЦИАНАТОМ В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТИЧНОГО АМИНА

Бляхман Е. М., Литвинова М. А., Гвадыбадзе Л. Б.

Продукты взаимодействия эпоксидных олигомеров с изоцианатами в присутствии третичных аминов обладают высокой теплостойкостью, прочностью, адгезией к различным субстратам и находят применение как заливочные композиции, а также для модификации полимеров с целью повышения их адгезионной способности, в частности для обработки полиэтилентерефталатных волокон и пленок [1].

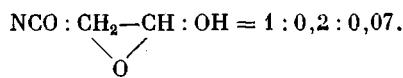
Для указанной системы характерна возможность параллельного и последовательного протекания ряда реакций



Знание механизма превращений в указанной системе позволило бы направленно регулировать процесс и получать полифункциональные олигомеры и сетчатые полимеры с требуемыми свойствами. Нами изучено взаимодействие олигомерного диглицидилового эфира дифенилолпропана ЭД-16 ($M=570$, содержание эпоксидных групп 16,8%, гидроксильных групп 2,3%) с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом (ДИ) в присутствии N,N-диметиланилина (DMA).

Исследование проводили методами ИК-спектроскопии (спектрометр ИКС-22) и дифференционального термического анализа (дериатограф фирмы «МОМ», скорость подъема температуры 1,1 град/мин, воздушная атмосфера).

Соотношение компонентов составляло ДИ : ЭД-16 : DMA = 100 : 60 : 0,003 по массе, что соответствовало соотношению функциональных групп



На кривой ДТА процесса взаимодействия в системе ДИ – ЭД-16 – DMA четко видны три экзотермических пика: в области 70, 80 и 165° (рис. 1). Для бинарной смеси ДИ – ЭД-16 в отсутствие DMA характерно наличие двух пиков при 70 и 165°, однако в этом случае величина экзотермического пика при 70° существенно меньше, чем при наличии в композиции DMA, т. е. в отсутствие третичного амина реакция идет менее интенсивно.

Из данных ИК-спектроскопии (рис. 2) следует, что при нагревании смесей ДИ+ЭД-16+DMA и ДИ с ЭД-16 при 70° практически полностью исчезает полоса поглощения OH-групп в области 3490 cm^{-1} и появляются полосы, соответствующие уретановым группам (1730 и 3330 cm^{-1}). В присутствии DMA наблюдается также появление интенсивного пика в области 1710 cm^{-1} , т. е. образование изоциануратного цикла в результате тримеризации изоцианата, катализируемое комплексом эпоксидного соединения и третичного амина [2]. При этом резко уменьшается ин-

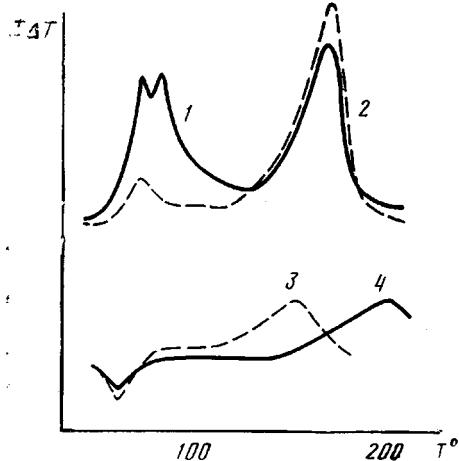


Рис. 1

Рис. 1. Кривые ДТА систем: ДИ - ЭД-16 - ДМА (1); ДИ - ЭД-16 (2); ДИ - уретан ФТДИ - ДМА (3); ЭД-16 - уретан ФТДИ - ДМА (4)

Рис. 2. ИК-спектры реакционных смесей:

1 — исходная смесь ДИ - ЭД-16 - ДМА; 2 — то же после прогревания при 70—75° 3 час.; 3 — то же после прогревания при 160—165° 3 час.; 4 — исходная смесь ДИ - ЭД-16; 5 — то же после прогревания при 70—75° 3 час.; 6 — то же после прогревания при 160—165° 3 час.

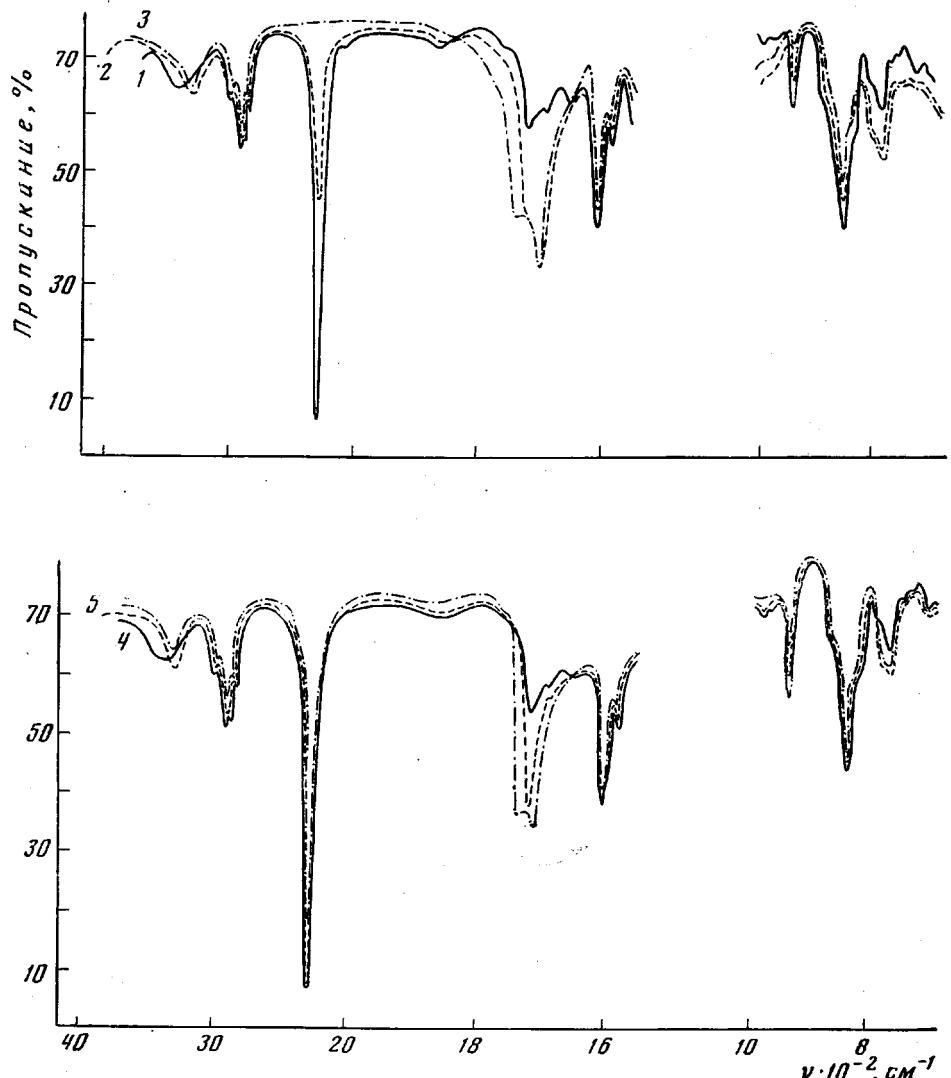


Рис. 2

тенсивность поглощения при 2270 см^{-1} (NCO-группа). Для бинарной смеси ДИ — ЭД-16 характерно отсутствие экзотермического пика при 80° ; при этой температуре здесь не проявляется ни заметного уменьшения интенсивности NCO-групп, ни появления полосы изоциануратного цикла (рис. 2).

Таким образом, в композиции ДИ — ЭД-16 — ДМА первоначально протекает реакция (1) — взаимодействие NCO- и OH-групп с максимумом скорости при 70° , а затем при 80° реакция (2), катализируемая эпоксидным олигомером и ДМА; в отсутствие последнего тримеризация не идет. В области температур 160 — 165° (рис. 2) как для тройной, так и для бинарной смеси в ИК-спектре наблюдается появление полосы поглощения при 1760 см^{-1} , которая относится к валентным колебаниям $>\text{C}=\text{O}$ -группы в 2-оксазолидонах [3]. При этом для бинарной смеси наблюдается также появление полосы 1710 см^{-1} , т. е. наряду с образованием 2-оксазолидонов в этом температурном интервале протекает тримеризация по NCO-группам.

В случае системы ДИ — ЭД-16 — ДМА после прогревания при 165° полностью исчезает как полоса, характерная для эпоксигрупп (920 см^{-1}), так и полосе NCO-группы (2270 см^{-1}). В отсутствие ДМА при этих температурно-временных условиях реакции NCO-группы расходуются не полностью.

Для оценки роли реакций (4)–(7) методом ДТА было исследовано

взаимодействие уретана $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOOC}_6\text{H}_5$ (ФТДИ) с ДИ (рис. 1, кривая 3) и с ЭД-16 (кривая 4) в присутствии ДМА. В обоих случаях наблюдается эндотермический пик при 55° (плавление уретана) и слабые экзотермические пики в области 150° (уретан — ДИ — ДМА) и 200° (уретан — ЭД-16 — ДМА). Очевидно, реакции с участием эпоксидных и гидроксильных групп (6) и (7) в исследованной системе ДИ — ЭД-16 — ДМА практически не протекают, а реакция (5) изоцианатных и уретановых групп при наличии в системе эпоксидного соединения и третичного амина не играет сколько-нибудь заметной роли.

На основании проведенного исследования можно сделать вывод, что при взаимодействии эпоксидного гидроксилсодержащего олигомера с диизоцианатом в присутствии третичного амина протекают последовательно реакции образования уретанов, тримеризация по NCO-группам и образование оксазолидонов.

Вследствие значительной удаленности температурных диапазонов двух первых и последней реакций процесс может быть прерван на стадии, когда завершились реакции (1) и (2), но практически не началась реакция (3). Полученные при этом олигомеры, содержащие изоцианатные, эпоксидные и уретановые группы, стабильны (в виде растворов в полярных растворителях) и могут быть в таком виде использованы для модификации различных полимеров.

Относительную роль реакций (1)–(3) и, следовательно, строение, содержание тримера и количество изоцианатных и эпоксидных групп в олигомерах можно широко варьировать, меняя соотношение эпоксидного олигомера и изоцианата.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
26 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США, 4087414, 1978; РЖХимия, 1979, 1С449П.
2. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, Л. А. Оносова, Чань Тхан Шон, Е. В. Дудкин, Лакокрасочные материалы и их применение, 1978, № 6, стр. 6.
3. В. М. Culberston, S. Dietz, R. D. Wilson, J. Polymer Sci., 9, A-1, 2727, 1971.