

ЛИТЕРАТУРА

1. Койков С. Н., Цикун А. Н. Электрическое старение твердых диэлектриков. М.: Энергия, 1968. 168 с.
2. Багиров М. А., Малик В. П., Абасов С. А. Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики. Баку: Элм, 1975. 167 с.
3. Ильченко Н. С., Кириленко В. С. Полимерные диэлектрики. Киев: Техника, 1977. 160 с.
4. Журков С. Н., Абасов С. А. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 11, с. 1703.

Сектор радиационных исследований
при Президиуме АН АзССР

Поступила в редакцию
30.VII.1980

УДК 541(42+64):547.239

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ДИИЗОЦИАНАТОМ

*Кадурина Т. И., Прокопенко В. А., Омельченко С. И.,
Лаевская Л. И.*

В последнее время все большее внимание уделяется системам на основе эпоксидных олигомеров (ЭО) и изоцианатов, применяющимся в качестве покрытий, клеевых и заливочных композиций с повышенной теплостойкостью и химической стойкостью к агрессивным средам. В данных системах большое значение приобретает реакция эпоксидных групп ЭО с изоцианатами, непосредственному изучению которой посвящены работы [1, 2]. Сведения о кинетике процесса, его особенностях и относительной активности α -окисного цикла в зависимости от строения ЭО в литературе отсутствуют. В настоящей работе приведены результаты исследований в данном направлении.

В качестве исходных были взяты ЭО различного химического строения, характеристики которых приведены в табл. 1. Это алифатические (ДЭГ-1, Лапроксид-703), ароматические на основе дифенилолпропана (ЭД-20), циклоалифатические (УП-650Г, УП-632) и гетероциклический олигозпоксид, содержащий имидазолоновый цикл (БЭБИ). Олигомеры очищали пересаждением петролейным эфиром из толуола. Продукты сушили в вакууме до постоянного веса и определяли содержание эпоксидных и гидроксильных групп, а также ММ эбуллиоскопическим методом.

В качестве дизоцианата использовали 4,4'-дифенилметандизоцианат (ДМИ) с $T_{\text{пл}}=313$ К, содержащий 33,2% NCO-групп.

Исследования проводили методом ИК-спектроскопии (спектрометр UR-20) и ДТА (дериватограф системы Паулик – Паулик – Эрдеи, скорость подъема температуры $0,03 \pm 0,002$ град/с, навеска $0,3 \cdot 10^{-3}$ кг). Отношение групп NCO к группам OH и эпоксидным в опытах составляло 2:1:1 (в эквивалентах). Кинетические параметры рассчитывали по методикам работ [3, 4].

Анализ термограмм, приведенных на рис. 1, свидетельствует о двухстадийном характере процесса взаимодействия ЭО (исключая БЭБИ и УП-632) с дизоцианатом. Первая стадия в области 318–363 К относится к реакции гидроксильных групп ЭО с ДМИ с образованием уретановых связей, что известно из литературы [1, 2] и подтверждается ИК-спектрами систем, прогретых до 343 К, в результате чего в них появляются соответствующие уретановым связям полосы поглощения при 1730 и 3340 cm^{-1} . Эндотермический пик плавления ДМИ и небольшой экзотермический эффект реакции затрудняют количественную интерпретацию данного взаимодействия.

Реакция эпоксидных групп с изоцианатами с образованием гетероциклов ответственна за второй экзотермический пик, который наблюдается в довольно широком интервале температур от 410 до 533 К в зависи-

Таблица 1

Характеристики используемых ЭО

Строение олигомера	Обозначение в тексте	Содержание групп, %		ММ (абсолюточного)
		Эпоксидных	гидроксильных	
$\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\left[-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{OH}}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\right]_n-$ $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{O} \\ \text{CH}_3}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$	ДЭГ-1	26,8	4,77	290
$\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\left[-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\substack{ \\ \text{CH}_3}}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4\right]-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{OH}}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\right]_n-$ $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\substack{ \\ \text{CH}_3}}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{O} \\ \text{CH}_3}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$	ЭД-20	17,8	2,17	500
$\text{O} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{C} \\ \\ \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$ $\text{O} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$ $\text{O} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	УП-632	30,5	-	220
$\text{O} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	УП-650Т	35,0	2,0	300
$\text{O} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	БЭБИ	30,7	3,45	-
$\text{CH}_2-\text{O}-[\text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{CH}_3}}{\text{CH}}-\text{O}-]_n-\text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{O} \\ \text{CH}_2}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$ $\text{CH}_2-\text{O}-[\text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{CH}_3}}{\text{CH}}-\text{O}-]_n-\text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{O} \\ \text{CH}_2}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$ $\text{CH}_2-\text{O}-[\text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{CH}_3}}{\text{CH}}-\text{O}-]_n-\text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{O} \\ \text{CH}_2}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$	Лапрон-сайд-703	14,3	1,5	730

ности от принадлежности оксиранового кольца к различным ЭО. Температура начала этой реакции изменяется в интервале 50°. Подтверждение образования оксазолидоновых циклов получено из ИК-спектров (рис. 2). При прогревании системы до 473–523 К появляется плечо 1760 см⁻¹, которое относят к валентным колебаниям карбонильной группы в 2-оксазолидонах [5]. При этом полностью исчезает полоса валентных колебаний групп NCO в области 2280 см⁻¹ и полоса поглощения эпоксидных групп при 920 см⁻¹, которая остается неизменной до 373 К.

Образование оксазолидоновых циклов характеризуется четкими экзотермическими пиками, сдвинутыми по температурной шкале в зависимости от участвующего в реакции ЭО. Наиболее реакционноспособными ДМИ в реакции с группами NCO являются эпоксигруппы алифатических диэпоксидов ДЭГ-1 и Лапронса-703 (рис. 1, кривые 1, 2). Наличие ароматических и алициклических звеньев снижает реакционную способность эпоксидных групп (олигомеры ЭД-20 и УП-650Т) (рис. 1, кривые 3, 6); эпоксидный цикл алициклической группировки в отсутствие катализатора

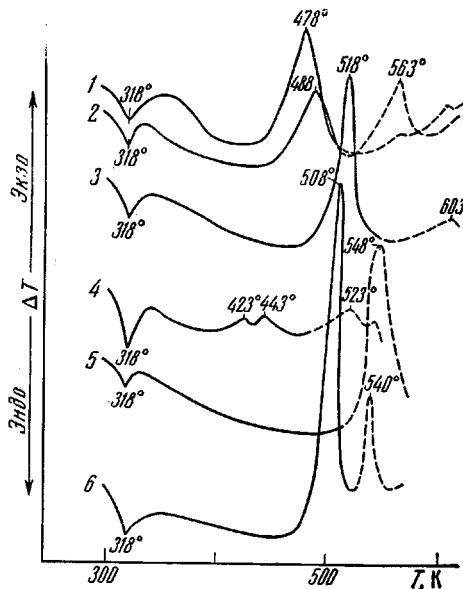


Рис. 1

Рис. 1. Кривые ДТА эпоксид-изоцианатных композиций: 1 – ДЭГ-1, 2 – Лапроксид-703, 3 – ЭД-20, 4 – БЭБИ, 5 – УП-632, 6 – УП-650Т

Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров систем ДЭГ-1 – ДМИ (а) и БЭБИ – ДМИ (б) при 293 (1), 343 (2), 403 (3), 443 (4) и 498 К (5)

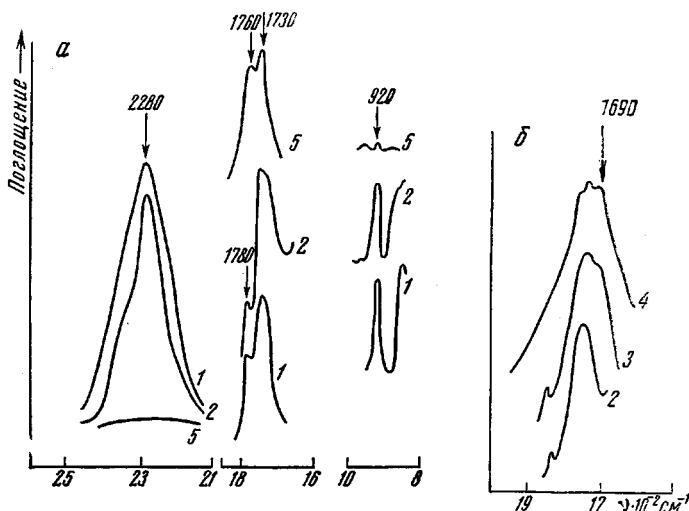


Рис. 2

вообще не вступает в реакцию с группами NCO (рис. 1, кривая 5; штриховая линия – область, где наблюдали разложение исследуемых композиций).

Обнаруженные факты находятся в некотором противоречии с существующими данными о реакционной способности эпоксидных групп в исследованных олигомерах. Как известно, активность ароматических глицидиловых эфиров в реакциях анионного и катионного типа выше, чем алифатических [6]. Образование оксазолидонов протекает, как было показано [7], через стадию образования диоксаланового цикла и последующей перегруппировки его в 2-оксазолидон. В этом случае стерические факторы и более низкая подвижность ЭО с циклическими группировками (ЭД-20 и УП-650Т), вероятно, являются определяющими в их реакционной способности. Отсутствие активирующей эфирной группы в алициклических диэпоксидах и стерические затруднения приводят к тому, что эпоксидный цикл в этом случае не вступает в реакцию с изоцианатами.

Несколько иной вид имеет термограмма взаимодействия бис-эпокси-пропилбензимидазолона с диизоцианатом: кроме пика, характерного для реакции образования уретанов, присущего всем ЭО, имеются еще два экзотермических пика с максимумами при 423 и 443 К. Первый пик с началом реакции при 393 К можно отнести к реакции тримеризации изоцианата, а пик с максимумом при 443 К — к образованию оксазолидоновых циклов. Действительно, в системе, прогретой до 403 К, отмечается появление полосы 1690 см⁻¹, характерной для изоциануратных циклов, и только после нагревания до 443 К появляется полоса валентных колебаний карбонила, смещенная к области 1740 см⁻¹ [8]. Возможно, что бис-эпоксипропилбензимидазолон образует комплекс с эпоксидной группой олигомера, который катализирует затем процесс циклизации изоцианата, а также способствует более быстрому протеканию реакции образования оксазолидонов. Катализ такими системами хорошо известен [9, 10].

Таблица 2

Характеристики образования оксазолидоновых групп при взаимодействии ДМИ с ЭО

ЭО	T, K		$E_{\text{эфф.}}$ кДж/моль	$k \cdot 10^2, \text{с}^{-1}$ при T, K	
	начала реакции	максимума пика		473	478
ДЭГ-1	410	478	129,2	8,32	16,5
Лапроксид-703	433	488	148,0	5,75	8,71
УП-650Т	435	508	188,1	0,67	1,15
ЭД-20	463	518	193,9	0,30	0,48

Определенный по методу работы [3] порядок реакции образования оксазолидонов равен единице. Согласно уравнению первого порядка, по формуле: $k = h_t / (A - a)$ (h_t — высота пика кривой ДТА для данной температуры; A — площадь под кривой ДТА; a — площадь под кривой ДТА до заданной температуры), были рассчитаны константы скорости и энергии активации $E_{\text{эфф.}}$ реакций (табл. 2).

Как видно, реакция образования оксазолидоновых группировок отличается высокими энергиями активации порядка 129,2–193,9 кДж/моль, зависящими от строения олигомеров. Алифатические диэпоксиды обладают более низкой энергией активации в данном ряду ЭО, и константа скорости у них при 473 К примерно на порядок выше, чем у ароматических.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что взаимодействие ЭО с диизоцианатами включает две реакции, разделенные значительным температурным интервалом, а именно образование уретанов и 2-оксазолидонов. Строение ЭО оказывает значительное влияние на их относительную реакционную способность в этих реакциях и соответственно температурные области их протекания. По реакционной способности эпоксидных циклов исследованные ЭО можно расположить в следующий ряд активности: алифатические > ароматические > циклоалифатические. Наличие в структуре ЭО аминогруппы дополняет процесс взаимодействия параллельным протеканием реакции тримеризации изоцианата.

ЛИТЕРАТУРА

- Громаков Н. С., Хозин В. Г., Воскресенский В. А. Изв. высш. учебн. заведений. Сер. химия и хим. технология, 1976, т. 19, вып. 3, с. 440.
- Бляхман Е. М., Литвинова М. А., Гвадыбадзе Л. Б. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 5, с. 346.
- Kissinger H. E. Analyt. Chem., 1957, v. 29, № 10, p. 1702.
- Borchardt H. J., Daniels F. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, № 1, p. 41.
- Culbertson B. M., Dietz S., Wilson R. D. J. Polymer Sci. A-1, 1972, v. 9, № 9, p. 2727.
- Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам/Под ред. Александрова Н. В. М.: Энергия, 1973, с. 38.

7. Gulbins K., Hamann K. Angew. Chemie, 1961, B. 73, № 12, S. 434.
8. Iwakura J., Isawa S.-I., Hayano F. J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, № 4, p. 451.
9. Тигер Р. П., Сарынина Л. И., Энтилис С. Г. Успехи химии, 1972, т. 16, вып. 9, с. 1672.
10. Постникова В. А., Благонравова А. А. Лакокрасочные материалы и их применение, 1971, № 5, с. 74.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
30.VII.1981

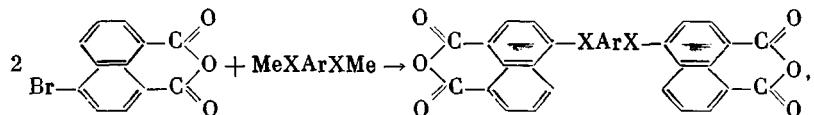
УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ бис-НАФТАЛЕВЫХ АНГИДРИДОВ

*Кравченко Т. В., Двалишвили Т. И., Романова Т. А.,
Ткачева Г. Д.*

Уменьшение жесткости макромолекул полинафтоиленбензимидазолов (ПНБИ) способствует их перерабатываемости и улучшает свойства изделий из этих полимеров [1]. Обычно для этой цели применяют ароматические бис-(*o*-аминоарилены), содержащие шарнирные атомы или группы атомов между ароматическими ядрами. Сведения об использовании гибкоцепных аналогов диангидрида 1, 4, 5, 8-нафталин-тетракарбоновой кислоты (ДНТК) — ангидридов бис-нафталевых кислот (БН) — ограничены одношарнирными мономерами этого вида, и ПНБИ на их основе нерасторвимы [2].

В настоящей работе для синтеза ПНБИ использовали бис-нафталевые диангидриды с различным числом шарнирных группировок. Такие диангидриды получали по схеме



где $X=O$ или S и $Me=K$ или Na .

Конденсацию 4-бромонафталевого ангидрида с бисфенолами или бистиолами проводили при 150° в течение 6–10 ч в среде сухого ДМАА в присутствии метилата натрия или безводного поташа. Из реакционной смеси продукт выделяли водой, пересаживали из щелочного раствора минеральной кислотой, перекристаллизовывали из водного ДМАА и циклизовали при 100 – 120° (таблица).

Поликонденсацию БН проводили в 116%-ной полифосфорной кислоте с 3,3', 4,4'-тетраминодифениловым эфирем (ТДЭ), предварительно высушенным до отсутствия влаги. Температуру поликонденсации определяли растворимостью БН в полифосфорной кислоте. Она находилась в интервале 150 – 200° , длительность реакции 20 ч, концентрация образующегося полимера 5 вес.%. Полученные полимеры — темные порошки, растворимые лишь в концентрированной серной кислоте, с логарифмической вязкостью 0,36–0,45 (концентрация раствора 0,5 г полимера в 100 мл конц. H_2SO_4 ; 20°).

ИК-спектры полученных ПНБИ содержат полосы поглощения при 1700 cm^{-1} и в интервале 1580 – 1620 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний групп $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{N}$ фенантролиновых циклов полимеров.

Кроме того, спектры полимеров содержат также полосы поглощения в области 1740 – 1780 cm^{-1} , характерные для карбонильных групп исходных диангидридов. Присутствие в спектрах ПНБИ полос поглощения не вступивших в реакцию ангидридных групп и невысокие значения вязкостей полученных полимеров обусловлены пониженней реакционной спо-