

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ДИЭПОКСИДОВ И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Беев А. А., Микитаев А. К., Коршак В. В.

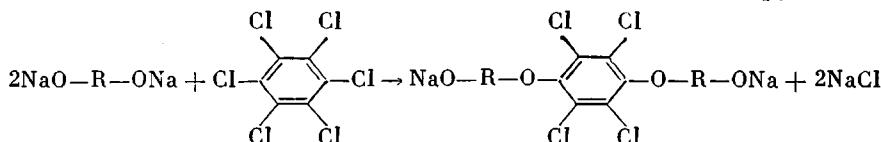
Найдены оптимальные условия синтеза диэпоксидов на основе бисфенолов и гексахлорбензола. Путем отверждения диэпоксидов получены и охарактеризованы сечатые полимеры на их основе.

Вследствие широкой доступности гексахлорбензола (ГХБ) значительный интерес представляет выяснение возможности его применения для синтеза новых полимеров с высокой термо- и огнестойкостью.

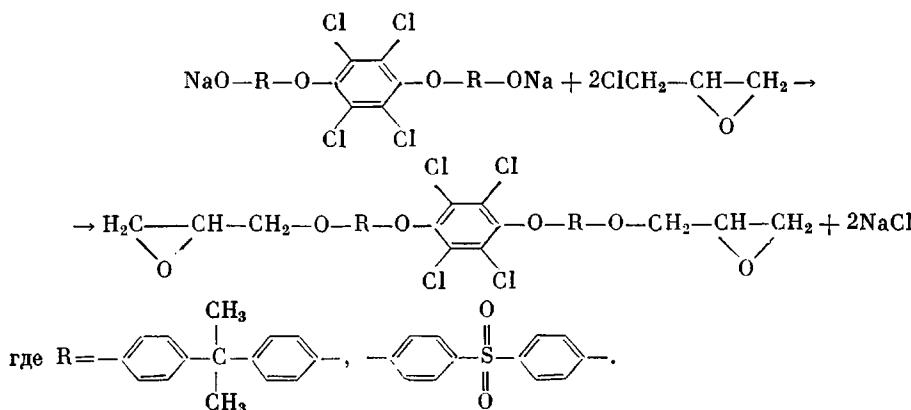
В предлагаемой работе исследованы основные закономерности синтеза некоторых хлорсодержащих диэпоксидов (ХДЭ) и свойства полимеров на их основе.

Реакцию получения ХДЭ можно представить состоящей из двух стадий.

На первой стадии осуществляют взаимодействие дифенолята с ГХБ с образованием форконденсата с концевыми фенолятными группами



Затем проводят эпоксидирование



При синтезе дифенолята образующуюся воду удаляли азеотропной отгонкой с толуолом. ХДЭ получали в среде ДМСО. Проведение процесса в гомогенных условиях значительно упрощает его.

2,2-ди(4-оксифенил)пропан (ДФП), ди(4-оксифенил)сульфон (ДОДФС), ди(4-аминофенил)метан (ДДМ) очищали по известным методикам [1], ГХБ очищали пепекристаллизацией из толуола; $T_{\text{пл}}=505\text{ K}$; ДМСО, эпихлоргидрин и изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид (МГФА) использовали перегнанные дважды под вакуумом.

Определение количества гидроксильных, эпоксидных групп и элементный анализ проводили согласно методикам [2, 3]. ИК-спектры записывали на приборе «Perkin – Elmer» в таблетках с КBr. Спектры ЯМР ^{13}C снимали на приборе «Varian XL-100» с использованием в качестве внутреннего стандарта гексаметилдисилоксана.

Полученные ХДЭ высаждали в воду и промывали до отрицательной реакции на хлор-ионы.

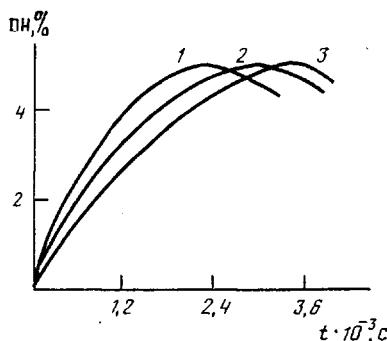


Рис. 1

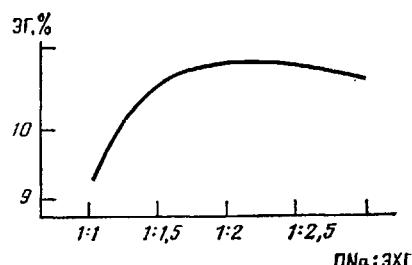


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость количества гидроксильных групп от времени реакции дифенола ДФП с ГХБ. $[ДФП] = 0,6$ моль/л. 1 – 333, 2 – 323, 3 – 318 К

Рис. 2. Зависимость количества ЭГ от соотношения компонентов при реакции форконденсата ДФП и ГХБ с ЭХГ при 343 К. Время реакции $3,6 \cdot 10^3$ с

Необходимое при отверждении количество отвердителя рассчитывали по формулам [4]. В случае отверждения с помощью МГФА вводили 0,1% от веса композиции ускорителя отверждения УП-628 2,2',5,5'-тетракис(диметил-аминометил)дифенилолпропана.

В результате проведения серии экспериментов были выявлены оптимальные условия получения форконденсатов (табл. 1).

В более концентрированных растворах наблюдали выпадение в осадок дифенолятов. Кривые зависимости количества гидроксильных групп от времени (рис. 1) характеризуются наличием максимума. Это обусловлено протеканием конденсации до более глубоких степеней превращения с образованием более высокомолекулярных продуктов. При превышении указанных в табл. 1 оптимальных условий происходило образование нерастворимых сшивочных продуктов.

Как видно из зависимости количества эпоксидных групп (ЭГ) в ХДЭ от соотношения компонентов (рис. 2), начиная с двойного избытка эпихлоргидрина (ЭХГ) эпоксидное число продуктов реакции практически не изменяется. Приняв во внимание этот факт, синтезы проводили с использованием двойного избытка ЭХГ.

В зависимости от природы дифенолов изменяется реакционная способность соответствующих форконденсатов в реакции с ЭХГ. Это находит отражение на кривых зависимости количества ЭГ от температуры и времени взаимодействия реагентов.

Вид кривых зависимости эпоксидного числа ХДЭ от температуры (рис. 3, а) позволяет сделать вывод о том, что наибольшую активность в реакции с ЭХГ проявляет форконденсат на основе ДФП, как полученный из более основного дифенола.

Сказанное справедливо и для зависимости эпоксидного числа от продолжительности взаимодействия реагентов (рис. 3, б). Наиболее быстро реакция эпоксирования заканчивается для форконденсата на основе ДФП и ГХБ.

Таблица 1

Оптимальные условия получения форконденсатов и их свойства

Форконденсат на основе	T, K	$t \cdot 10^{-3}, с$	с, моль/л	ОН, % *	Элементный анализ, %		
					C	H	Cl
ДФП	333	1,8	0,6	5,11	64,09	4,47	22,36
				5,09	64,65	4,44	21,22
ДОДФС	373	3,6	0,45	4,72	49,76	3,09	19,23
				4,77	50,58	2,88	19,91

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

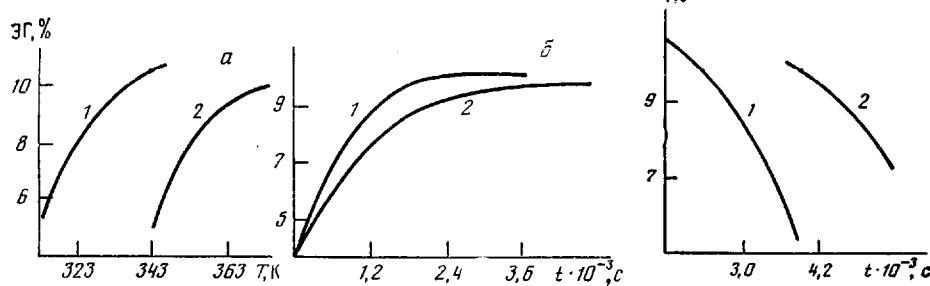


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость количества ЭГ от температуры (а) и времени (б) при реакции форконденсаторов с ЭХГ. а: время реакции $3,6 \cdot 10^3$ с; 1 – ДФП, 2 – ДОДФС; б: 1 – ДФП, 343 К; 2 – ДОДФС, 373 К

Рис. 4. Зависимость количества ЭГ от времени реакции дифенолятов с ГХБ. Время эпоксидирования $3,6 \cdot 10^3$ с. 1 – ДФП, 333 К; 2 – ДОДФС, 373 К

Оптимальными условиями получения ХДЭ из форконденсаторов и ЭХГ являются соответственно для ДФП и ДОДФС температура 343 и 373 К, время $1,8 \cdot 10^3$ и $3,6 \cdot 10^3$ с.

Следует отметить, что отклонения от оптимальных режимов на стадии получения форконденсаторов с концевыми фенолятными группами находили отражения и на свойствах ХДЭ. Так, в частности, было установлено, что превышение продолжительности процесса взаимодействия дифенолятов с ГХБ от значений, приведенных в табл. 1, приводило к снижению эпоксидного числа (рис. 4). Это связано с протеканием процесса конденсации до более глубоких степеней превращения, при котором уменьшается количество активных феноксидных групп.

Проведение процесса эпоксидирования при температурах выше 383 К приводило к образованию сшитых продуктов.

В табл. 2 даны некоторые свойства ХДЭ. Синтезированные диэпоксида растворимы в толуоле, ТГФ, хлороформе, ДМСО.

Таблица 2

Некоторые свойства ХДЭ

ХДЭ на основе	Выход, %	$T_{разм}^{\circ}\text{C}$	ЭГ*, %	Элементный анализ, %		
				C	H	Cl
ДФП	97	355–359	$\frac{10,82}{11,02}$	$\frac{66,94}{67,40}$	$\frac{4,83}{5,12}$	$\frac{18,71}{18,94}$
ДОДФС	96	384–388	$\frac{10,23}{10,43}$	$\frac{51,66}{52,44}$	$\frac{3,39}{3,18}$	$\frac{16,87}{17,19}$

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

Таблица 3

Некоторые свойства полимеров на основе ХДЭ *

ХДЭ на основе	Отвердитель	Температура 2%-ной потери веса, К	Теплостойкость по Вике, К	σ, МПа		$\rho \cdot 10^{13}$, Ом·м	Кислородный индекс
				на изгиб	на растяжение		
ДФП	ДДМ	590	490	75	54	3,1	25,1
	МГФА	560	500	84	56	4,5	23,4
ДОДФС	ДДМ	570	560	69	51	2,0	26,4
	МГФА	560	470	69	54	3,0	23,6

* Режим отверждения: для ДДМ — 373 К — 1 ч, 393 К — 1 ч, 423 К — 2 ч; для МГФА+УП-628 — 363 К — 2 ч, 393 К — 2 ч, 423 К — 2 ч, 443 К — 2 ч.

На ИК-спектрах ХДЭ наблюдаются характерные полосы валентных колебаний для ароматического ядра в области 1500 и 1600 см⁻¹, для Ar—Cl — при 1070 см⁻¹, для простой эфирной группы — в области 1210 см⁻¹, для эпоксидных групп — при 970—920 см⁻¹. На спектрах ЯМР ¹³C сигналы в области 125,04—132,24 м. д. указывают на *пара*-замещение в ядре ГХБ.

Отверженные продукты (табл. 3) имеют высокие значения термо-, тепло- и огнестойкости, разрушающих напряжений при изгибе σ_b и растяжении σ_p , удельного объемного электрического сопротивления ρ .

Простота осуществления процесса синтеза, широкая доступность и дешевизна исходных реагентов в сочетании с хорошими механическими, электрическими и термическими свойствами свидетельствуют о перспективности производства описанных ХДЭ в широких масштабах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стилл Дж., Кембелл Т. Мономеры для поликонденсации. М.: Мир, 1976.
2. Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологиям высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972.
3. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1977.
4. Справочник по пластическим массам/Под ред. Гарбара М. И. М.: Химия, 1969, т. 2.

Институт высокомолекулярных соединений
при Кабардино-Балкарском
государственном университете

Поступила в редакцию
7.VI.1985

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SOME CHLORINE-CONTAINING DIEPOXIDES AND THEIR POLYMERS

Beev A. A., Mikitaev A. K., Korshak V. V.

Summary

The optimal conditions of synthesis of diepoxides on the basis of bisphenols and hexachlorobenzene have been determined. The polymers having the valuable combination of mechanical, electrical and thermal properties were prepared by curing of diepoxides.