

7. Чжао Сян-цзунь, Валецкий П. М., Виноградова С. В., Глазунов П. Я., Коршак В. В., Рафиков С. Р., Цетлин Б. Л. // Химические свойства и модификация полимеров. М., 1964. С. 126.
8. Родз В. В., Коршак В. В., Ляшевич В. В., Егоров Б. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 5. С. 1436.
9. Коршак В. В., Ляшевич В. В., Родз В. В., Тимофеева Г. И. // Высокомолек. соед. 1975. Т. 17. № 8. С. 1684.
10. Ляшевич В. В., Коршак В. В., Родз В. В., Тимофеева Г. И. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 5. С. 1150.
11. Лукашов А. В., Феофанов В. В., Перепечко И. И. // Тез. докл. конф. «Проблемы физики прочности и пластичности полимеров». Душанбе, 1986. С. 24.
12. Сафонов Г. П., Гринь Е. Л., Каплунов И. Я. // Тр. ВНИИЭМ. Т. 54. М., 1978. С. 15.
13. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. 296 с.

Московский инженерно-строительный
институт им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию
27.02.89

УДК 541.64:542.954

© 1989 В. В. Михеев, Р. М. Гарипов, Н. Г. Гафиатуллин

СИНТЕЗ ЭПОКСИУРЕТАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ ПО РЕАКЦИИ ОЛИГОЭПОКСИДОВ С УРЕТАНГЛИКОЛЯМИ

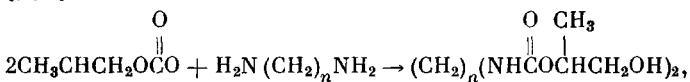
Реакцией низкомолекулярных диановых эпоксидных олигомеров с уретансодержащими гликолями, являющимися продуктами взаимодействия пропиленкарбоната с этилен- или гексаметилендиамином, синтезированы эпоксиуретановые олигомеры.

Эпоксиуретановые полимеры, сочетающие в себе положительные качества эпоксидных и полиуретановых соединений, привлекают большое внимание исследователей. Одним из направлений модификации эпоксидов уретанами является получение эпоксиуретановых олигомеров (ЭУО), представляющих собой соединения, внутри молекул которых имеются уретановые фрагменты, а на концах — глицидилуретановые группы. Синтез таких соединений осуществляется в две стадии: получение макродиизоцианатов и их последующее взаимодействие с глицидолом [1–3].

Для получения ЭУО указанным способом необходимы диизоцианаты. Однако высокая стоимость, токсичность и чувствительность диизоцианатов к влаге воздуха затрудняют их использование при производстве полимеров. В связи с этим весьма актуальна проблема синтеза ПУ без применения диизоцианатов [4, 5].

Данная работа посвящена получению ЭУО неизоцианатным способом, заключающемся во взаимодействии низкомолекулярных диановых эпоксидных олигомеров (ЭО) с уретансодержащими гликолями (УГ).

Использовали ЭО марок ЭД-20 и Э-40 (содержание эпоксидных групп соответственно 22,6 и 15,4%), а также УГ, полученные взаимодействием пропиленкарбоната с этилендиамином (УГ-1) или гексаметилендиамином (УГ-2) при мольном соотношении 2 : 1 по схеме



где $n=2$ или 6.

При получении УГ смесь исходных компонентов выдерживали при 80–90° в течение 3–4 ч. УГ представляют собой бесцветные вещества с т. пл. 44 (УГ-1) и 70° (УГ-2).

Контроль за ходом реакции ЭО и УГ осуществляли методом ИК-спектроскопии по уменьшению интенсивности полосы поглощения эпоксидной группы (910 cm^{-1}).

При синтезе ЭУО учитывали полученные ранее [6] данные о том, что гидроксильные группы в β -уретаноспиртах обладают по отношению к эпо-

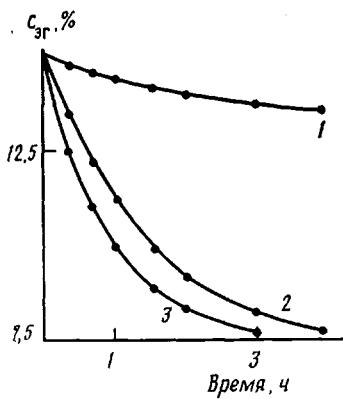


Рис. 1

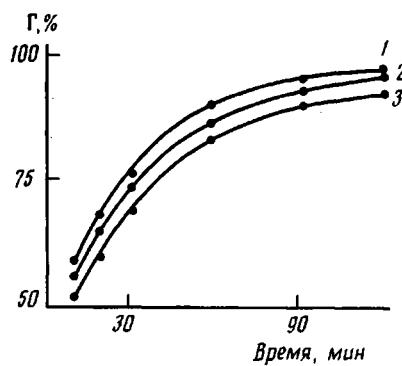


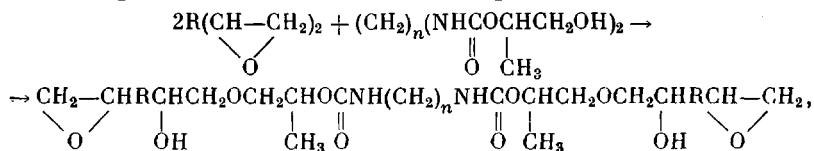
Рис. 2

Рис. 1. Изменение содержания эпоксидных групп в процессе реакции ЭД-20 с УГ-2 при 130° без катализатора (1) и в присутствии 1 вес.% ДЛДБО (2) и ТЭА (3)

Рис. 2. Образование гель-фракции в процессе отверждения ЭУО-2 диэтилентриамином (1), гексаметилендиамином (2) при 120°, фталевым ангидридом (3) при 150°; эквимольное соотношение реакционноспособных групп

ксидным соединениям значительно большей реакционной способностью, чем в незамещенных алифатических спиртах. Например, β -уретаноспирты в присутствии катализитических добавок третичных аминов или дилаурина-та дибутилолова (ДЛДБО) способны раскрывать эпоксидное кольцо фенилглицидилового эфира с достаточно высокой скоростью при 110°.

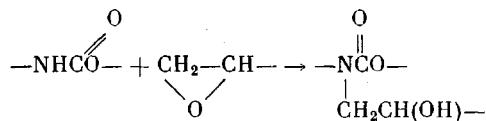
Реакция образования ЭУО может быть представлена в виде



где R – фрагмент ЭО, $n=2$ или 6.

При 130° в отсутствие катализатора получить ЭУО не представляется возможным (рис. 1). Эффективно процесс идет в присутствии катализитических количеств триэтиламина (ТЭА). Однако полученные при этом ЭУО имеют ограниченную стабильность. Через 2–3 месяца они теряют растворимость в органических растворителях, что можно объяснить превращением эпоксидных групп в присутствии третичного амина [7]. Поэтому в качестве катализатора реакции использовали ДЛДБО. Хотя его каталитическая активность несколько уступает ТЭА, но полученные ЭУО стабильны при хранении в течение более 1 года.

Ускорение процесса синтеза ЭУО путем повышения температуры до 150° не представляется возможным. Это приводит к снижению содержания эпоксидных групп в продуктах реакции ниже расчетного, что объясняется протеканием побочного процесса с участием уретановых групп [8].



Полученные при этом олигомеры плохо растворяются в органических растворителях. С учетом изложенного выше синтез ЭУО следует проводить при температуре $\sim 130^\circ$ до достижения постоянной концентрации эпоксидных групп (~ 5 ч).

Характеристика эпоксиуретановых олигомеров

Исходные вещества		Шифр ЭУО	$T_{\text{пл}}$	Содержание эпоксидных групп, %	M
ЭО	УГ				
ЭД-20	УГ-1	ЭУО-1	52–55	8,3	1030
ЭД-20	УГ-2	ЭУО-2	51–53	8,0	1075
Э-40	УГ-1	ЭУО-3	46–49	5,9	1460
Э-40	УГ-2	ЭУО-4	43–44	5,6	1540

ЭУО представляют собой твердые слабокрашенные вещества, растворимые в тех же растворителях, что и диановые ЭО. Их характеристика представлена в таблице.

Предложенная структура ЭУО подтверждена данными ИК-спектроскопии. ИК-спектры имеют полосы поглощения, соответствующие уретановой ($1250, 1540, 1700 \text{ см}^{-1}$), эпоксидной (910 см^{-1}) и гидроксильной ($3300–3400 \text{ см}^{-1}$) группам.

Указанные ЭУО отличаются от известных химическим строением и термической стабильностью. Известные ЭУО обычно содержат концевые глицидилуретановые фрагменты, способные к внутримолекулярной циклизации в интервале температур $80–140^\circ$ [9–12], что вызывает определенные трудности в процессе отверждения ЭУО при повышенной температуре.

В молекулах ЭУО, синтезированных по разработанному способу, уретановые и эпоксидные группы удалены друг от друга. Такие ЭУО обладают достаточной стабильностью при температуре до $140–150^\circ$ и, как видно из рис. 2, легко отверждаются при нагревании теоретически необходимым количеством алифатического полиамина или ангидрида двусосновной кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Омельченко С. И., Кадурина Т. И. // Модифицированные полиуретаны. Киев, 1983. С. 12.
2. Кадурина Т. И., Омельченко С. И., Строганов В. Ф. Эпокси полиуретановые системы. Эпоксидные смолы и материалы на их основе: Обзор. информ. М., 1982. 28 с.
3. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Ключкова Л. В., Миренский Р. Б. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1980. № 5. С. 32.
4. Берлин А. А., Варламова Н. В., Коршунов М. А., Кефели Т. Я., Михлин В. С., Абдулсаламов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 683.
5. Берлин А. А., Королев Т. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. // Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М., 1983. С. 42.
6. Михеев В. В., Гарипов Р. М., Светлаков Н. В., Гафиатуллин Н. Г., Привалова Е. Г. Черкассы, 1987. 7 с.– Деп. в ОНИИТЭХИМ 2.02.87, № 272 ХП-87.
7. Ли Х., Невилл К. // Справочное руководство по эпоксидным смолам/Под ред. Александрова Н. В. М., 1973. С. 101.
8. Павленко З. Н., Корнев К. А. // Успехи химии полиуретанов. Киев, 1972. С. 132.
9. Ицкович И. В., Раппопорт Л. Я., Коренная А. Б., Петров Г. Н. // Каучук и резина. 1982. № 9. С. 7.
10. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Оносова Л. А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т. 24. № 8. С. 1220.
11. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Ключкова Л. В., Бушмарин С. В. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1984. № 3. С. 21.
12. Романовский Г. К., Коренная А. Б., Валуев В. И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1752.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
06.04.89