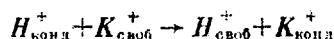


системы. Уменьшение эндоэффекта с повышением концентрации поляэлектролита может быть обусловлено возрастанием экранирования поликатиона, его сворачиванием, а следовательно, уменьшением избыточной электростатической энергии системы [4].

Учитывая коэффициенты активности, можно сделать вывод, что ионы калия связываются поликатионом сильнее, чем ионы водорода. Для системы НПСС – ПССК произойдет дополнительная конденсация ионов калия, и в смешанном растворе эффективная величина параметра для всех поликатионов будет такой же, как и в чистом растворе ПССК. Поскольку эффективная плотность заряда поликатиона после смешения будет ниже, это приведет к экзоэффекту. Вероятно, нужно учитывать реакцию



Данная реакция также должна сопровождаться выделением энергии, так как гидратированный ион калия имеет меньший радиус, чем гидратированный ион водорода. Влияние концентрации раствора на величину теплового эффекта определяется, по-видимому, как и для случая НПСС – НСССи, возрастанием ионной силы раствора и экранированием противоионами поликатиона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Skerjanc J. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79, № 20. P. 2185.
2. Skerjanc J., Pavlin M. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81, № 12. P. 1166.
3. Boyd E. G., Wilson D. P. // Macromolecules. 1982. V. 15, № 1. P. 78.
4. Матусевич В. В. Дис. ... канд. хим. наук. Минск: ИФХХ АН БССР, 1988. 207 с.
5. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. 2-е изд. Л., 1984. 272 с.
6. Переходов Ю. С., Амелин А. И., Переягин В. М. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 2. С. 99.
7. Manning G. S. // Polyelectrolytes. Dordrecht; Boston, 1974. V. 1. P. 9.
8. Skerjanc J., Dolar D. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20, № 8. P. 1355.

Воронежский технологический
институт

Поступила в редакцию
08.02.92

УДК 541.64 : 542.943 : 547.553.2

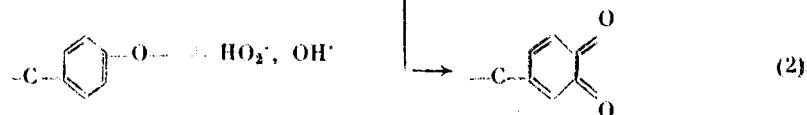
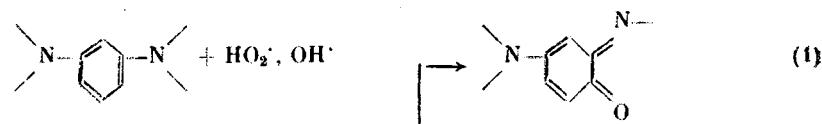
© 1992 г. Е. А. Кутанов, Л. Г. Ильченко, С. К. Гибова,
С. Г. Бычков

О ТЕРМООКИСЛЕНИИ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ, ОТВЕРЖДЕННЫХ М-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

Методом ИК-спектроскопии изучен процесс термоокислительной деструкции эпоксидных полимеров, отверженных *m*-фенилендиамином. Обнаружено, что начальный период окисления характеризуется снижением интенсивности полосы поглощения, отвечающей колебаниям связи СН бензольного кольца амина. Предложена схема процесса окисления, объясняющая снижение горючести термообработанных на воздухе полимеров объединением ароматических ядер амина и эпоксида в общую сопряженную структуру через простые эфирные связи.

В работе [1] было показано, что термообработка эпоксидных полимеров на основе диглицидиловых эфиров фенолов и *m*-фенилендиамина (МФДА) на воздухе в течение нескольких часов при 180–205° приводит

к двукратному повышению их кислородного индекса (КИ). Примерно такой же эффект наблюдался при обработке отверженных композиций диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА) с МФДА импульсно-периодическим излучением СО₂-лазера [2]. В обоих случаях значительное снижение горючести материалов достигалось в результате реакции термоокислительной деструкции и формирования на поверхности полимера тонкого (30–50 мкм) модифицированного слоя, в котором, по мнению авторов работы [1], образуются хиноидные структуры, облегчающие последующее дегидрирование ароматических фрагментов матрицы с образованием сопряженных структур. Следует отметить, что эксперименты по термоокислению проводились также с эпоксидными полимерами, отверженными алифатическими аминами, но в этом случае снижения горючести не наблюдалось. Из двух предполагаемых путей реакции окисления выделялась, как наиболее вероятная, реакция окисления ароматического ядра амина с образованием хинониминной структуры (реакция (1)):



Процесс термоокислительной деструкции сетчатых полимеров, полученных на основе диглицидиловых эфиров фенолов и ароматических диаминов, подробно изучался в работе [3] методами ТГА, ДТА, ЭПР, ГЖХ, ИК- и масс-спектрометрии. Было показано, что окисление полимеров, отверженных МФДА, начинается при достаточно низких температурах ($\approx 100^\circ$), и первым актом, по мнению авторов, является окисление NH-групп, так как скорость накопления радикалов, их максимальная величина, а также начальная скорость поглощения кислорода пропорциональны количеству аминогрупп в исходной системе. Появление полос поглощения карбонильных групп в ИК-спектрах термообработанных полимеров связывалось с реакциями окисления и изомеризации глицидиловых групп.

Цель настоящей работы – изучение процесса окисления эпоксидных композиций ДГЭБА+МФДА методами ИК- и УФ-спектроскопии. В работе представлены результаты анализа ИК-спектров, для проведения которого требовалась однозначная идентификация большого числа спектральных полос [4, 6, 7].

Изучали химические превращения при термической обработке полимеров, полученных в результате реакции диглицидилового эфира дифенилпропианола с МФДА при различных соотношениях эпокси- и аминогрупп в исходных полимерах, равных 1,3 (полимер А), 2,8 (полимер Б), 2,0 (полимер В). Для приготовления образцов использовали очищенную вакуумной перегонкой эпоксидную смолу ЭД-22 (ГОСТ-10587-72) и МФДА, очищенный возгонкой в вакууме. Исследования проводили на пленках толщиной 20–40 мкм, полученных отверждением эпоксидной композиции между двумя пластилинами из CaF₂, что исключало окисление образцов кислородом воздуха в процессе отверждения. Толщина пленки задавалась калиброванной проволокой, размещаемой между пластилинами. Отверждение проводили в сушильном шкафу по многоступенчатой схеме: 3 ч – 50°, 2 ч – 70°, 1 ч – 100°. Окисление пленок проводили на воздухе при 205 и 160°

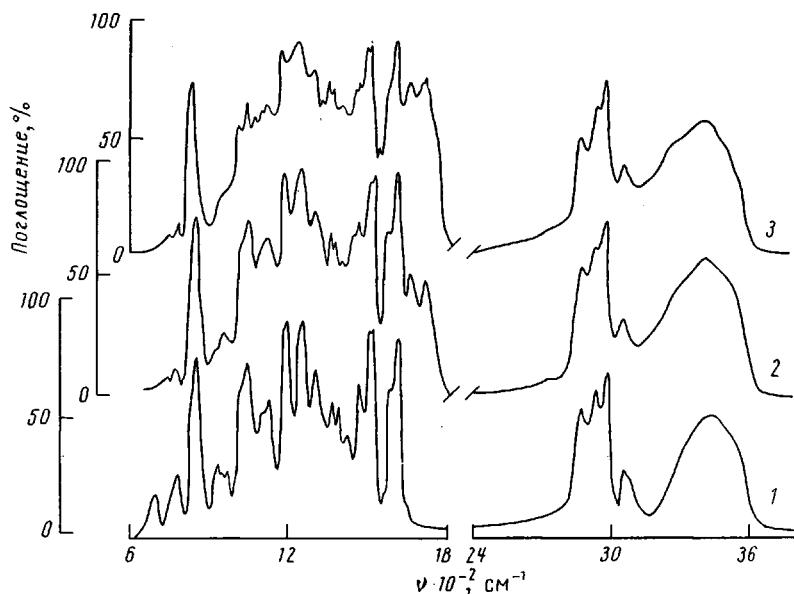
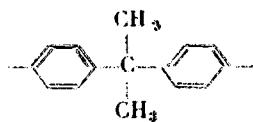


Рис. 1. ИК-спектры полимера Б в зависимости от продолжительности термообработки при 205° (1 - без термообработки; 2, 3 - термообработка в течение 3,5 (2) и 12 ч (3))

в течение 12 ч. Спектры записывали на ИК-спектрометре UR-20 с периодичностью 20–40 мин.

В работе [1] основное внимание при анализе ИК-спектров термообработанных на воздухе пленок уделялось наблюдению за ростом оптической плотности спектральных полос в области $1620-1730 \text{ см}^{-1}$, отнесенных авторами к валентным колебаниям олефиновой (1650 см^{-1}) и карбонильной (1730 см^{-1}) групп. При этом изменения, происходящие с остальными функциональными группами, не рассматривались, хотя было отмечено, что спектры пленок, прошедших глубокую термообработку, существенно отличаются от исходных. На рис. 1 приведены ИК-спектры полимера Б непосредственно после отверждения (спектр 1), через 3,5 (спектр 2) и 12 ч (спектр 3) обработки на воздухе при 205° . Видно, что на всех стадиях обработки остаются неизмененными полосы, относящиеся к колебаниям связи $\text{C}-\text{H}$ *пара*-замещенного бензольного кольца эпоксидной цепи (840 см^{-1}) и CH_3 -группе ($2970, 2870 \text{ см}^{-1}$ и $1390, 1368 \text{ см}^{-1}$). Отсюда можно заключить, что участок цепи



не претерпевает изменений в процессе окисления, что подтверждает маловероятность протекания реакции по пути (2), как и было отмечено в работе [1]. Такой вывод совпадает с результатами работы [5], в которой методом меченых атомов ^{14}C было показано, что проведение термоокислительной деструкции при умеренных температурах не приводит к разрушению дифенилироцановых звеньев эпоксидной цепи.

Можно также отметить, что по мере окисления полимеров А, Б и В происходит рост фонового поглощения в области от 900 до 1650 см⁻¹, приводящий к снижению разрешимости спектральных полос в данном интервале частот. При этом наблюдается некоторое увеличение интенсивности

полос эфирных групп C=O , расположенных в области от 1100 до 1300 cm^{-1} . В то же время, несмотря на присутствие фонового поглощения, снижается интенсивность полосы 1040 cm^{-1} , отвечающей колебаниям связи $\text{C}_{\text{алиф}}-\text{O}$.

Как уже отмечалось, процесс термоокисления изучаемых полимеров характеризуется ростом полос 1650 и 1730 cm^{-1} , предельная величина интенсивности которых находится в обратной зависимости от концентрации аминогрупп в композиции. Так, в полимере Б (недостаток МФДА) концентрация карбонильных групп в ~1,5 раза выше, чем в А (избыток МФДА). Такой характер зависимости указывает на то, что появление связей C=O и C=C , вероятно, обусловлено окислением алифатических участков эпоксидной цепи, а не образованием хинонов по пути (1) [1]. В работе [3] такая зависимость объясняется ингибирующим действием избыточных аминогрупп, хотя авторы предполагают, что первой стадией окислительного процесса является окисление именно NH-групп и, следовательно, их ингибирующий эффект должен снижаться по мере обработки полимера.

На рис. 2 представлены кинетические кривые изменения интенсивности полос 690, 1650 и 1730 cm^{-1} в зависимости от продолжительности обработки полимера Б при 205°, из которых видно, что для реакции, приводящей к образованию карбонильных и олефиновых связей, характерно наличие индукционного периода, в течение которого скорость реакции близка к нулю. Продолжительность этого периода зависит от температуры обработки и количества МФДА в композиции. Так, для составов Б и В при 205° он составляет 40 и 20 мин (рис. 2), а для составов В и А при 160° – 1 ч 45 мин и 3 ч соответственно, т. е. как избыток, так и недостаток МФДА приводят к снижению скорости реакции образования карбонильных групп в начальный период обработки. Задержка в образовании алкилгидрокарбонатов у полимера А отмечалась в работе [3], но при этом на начальной стадии окисления авторы наблюдали высокую скорость образования радикалов и интенсивное поглощение кислорода воздуха.

Необходимо отметить, что наличие задержки характерно не только для процесса образования карбонильных связей, но и для снижения горючести термообработанных полимеров. Сопоставление кинетических кривых роста полос поглощения олефиновой и карбонильной связей с изменениями величины кислородного индекса, приведенными в работе [1], обнаруживает между ними хорошую корреляцию.

Особый интерес при рассмотрении ИК-спектров представляют полосы, относящиеся к функциональным группам МФДА, но их идентификация в спектрах анализируемых композиций затруднена вследствие наложения характерных полос поглощения эпоксидного олигомера на спектр амина. Так, наблюдение за концентрацией аминогрупп по полосам NH ($v_{\text{асим}} = 3500 \text{ см}^{-1}$ и $v_{\text{сим}} = 3400 \text{ см}^{-1}$) становится невозможным из-за их наложения на широкую полосу ν_{OH} (3550–3350 cm^{-1}), хотя, исходя из стабильности формы общего ядра NH и OH в начальный период обработки полимера А (избыток МФДА) при 170°, можно предположить, что количество аминогрупп в этот период уменьшается незначительно. Между тем в спектрах анализируемой группы полимеров хорошо разрешима полоса 690 cm^{-1} , относящаяся к виеплоскостным деформационным колебаниям C – H мета-замещенного бензольного кольца, и, как видно из рис. 2, ее интенсивность быстро снижается именно в начальный период обработки; к моменту появления полос 1670, 1730 cm^{-1} полоса 690 cm^{-1} успевает почти полностью исчезнуть, что характерно для всех исследованных составов полимеров (А, Б, В).

Таким образом, вся совокупность изменений физико-химических свойств, а именно: появление радикалов, уменьшение на 3 порядка электросопротивления [1], интенсивное окрашивание и, наконец, снижение го-

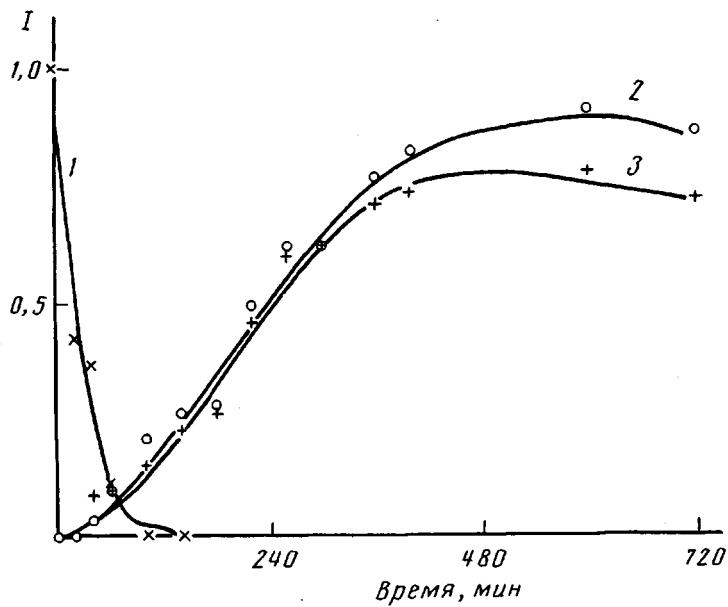


Рис. 2. Зависимость интенсивности полос поглощения 690 (1), 1730 (2) и 1650 см^{-1} (3) в ИК-спектрах полимера Б от продолжительности термообработки при 205°

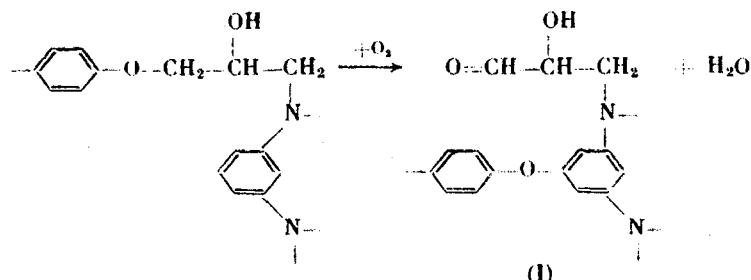
рючести термообработанных на воздухе полимеров — может свидетельствовать об образовании в тонком поверхностном слое материала системы сопряженных связей, как и отмечалось в работе [1], а снижение интенсивности полосы 690 см^{-1} указывает на участие в реакции ароматического ядра амина. В то же время методом ИК-спектроскопии не удалось обнаружить прямых доказательств образования хинонов, чем могло бы служить, например, снижение интенсивности полосы 1500 см^{-1} , характерной для скелетных колебаний бензольного кольца. Как видно из рис. 1, таких изменений не происходит, и это типично для всех исследованных составов полимеров. Следует также отметить, что полосы 1650 и 1730 см^{-1} не являются характерными для хинонов. Известно [6], что полоса, отвечающая валентным колебаниям карбонильной группы для всех типов хинонов, расположена в области ниже 1675 см^{-1} , а скелетным колебаниям $\nu_{\text{скел}}$ соответствует полоса 1600 см^{-1} . При этом, как было показано ранее, наблюдается несовпадение по времени начала роста полос 1650 и 1730 см^{-1} со снижением интенсивности полосы 690 см^{-1} , и, следовательно, появление полос поглощения олефиновой и карбонильной связей нельзя отнести к реакции образования хинопиминовых структур по пути (1), предложенному авторами работы [1].

Итак, можно принять, что накопление карбонильных групп происходит в результате превращений алифатических участков цепи эпоксидного олигомера, как и предполагалось в работе [3], и реакция, вероятно, идет по пути разрыва простых эфирных связей, поскольку наблюдается прямая зависимость между снижением интенсивности полосы 1040 см^{-1} ($\text{C}_{\text{алиф}}-\text{O}$) и величиной пика 1730 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).

Кроме того, снижение интенсивности полосы 690 см^{-1} может происходить не в результате образования хинонов, а вследствие замещения связи $\text{C}-\text{H}$ бензольного кольца амина другой связью. В этом случае рост фонового поглощения в диапазоне $\nu \geq 1000 \text{ см}^{-1}$ может свидетельствовать о появлении характерных для данной области полос поглощения связей $\text{C}-\text{O}$.

или С—С, способствующих передаче сопряжения между ароматическими фрагментами матрицы. На наш взгляд, более вероятно замещение простой эфирной связью.

Исходя из изложенного выше, можно предложить схему термоокислительной деструкции



с последующим окислением альдегидов до карбоновых кислот. При соотношении эпоксигруппы : аминогруппа ≥ 2 полное замещение связей С—Н бензольного кольца амина может быть достигнуто в результате реакции с четырьмя окружающими его ароматическими кольцами эпоксиолигомера; при этом между соседними карбоксильными группами могут образовываться прочные хелатные связи. Как видно из рис. 1, после 12 ч обработки полимера Б в области $2600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ наблюдается рост широкой полосы поглощения, характерной для димеров карбоновых кислот. В мономерах кислот карбонильной группе соответствует полоса 1760 см^{-1} , плечо которой хорошо заметно на спектрах термообработанного полимера Б (рис. 1), а также на спектре, приведенном в работе [1]. Вполне вероятно, что участие атомов кислорода в передаче сопряжения между ароматическими кольцами приведет к увеличению жесткости связи $\text{C}_{\text{аром}}\text{—O}$ и, следовательно, к смещению характерных полос в коротковолновую область, что проявляется в виде фонового поглощения в диапазоне частот от 1000 до 1400 см^{-1} .

Можно предположить, что именно включение ядер эпоксиолигомера в общую сопряженную систему способствует снижению горючести обработанных полимеров. В этом случае полосы поглощения олефиновой и карбонильной связей в ИК-спектрах являются «индикатором» степени сопряжения ароматических ядер амина и эпоксиолигомера.

На основании изложенной выше гипотезы можно ожидать, что и реакция окисления МФДА протекает аналогичным образом по пути замещения связей С—Н кольца и образования оксифениленамина, в цепи которого возможно появление стабильных радикалов типа ArO^\bullet , регистрируемых методом ЭПР [3]. Подтверждением этому может также служить выделение в газовую fazу при окислении МФДА большого количества аммиака, который легко обнаружить по характерному запаху. По-видимому, и аминогруппы могут быть замещены в процессе окисления, и, возможно, поэтому снижается реакционная способность окисленного МФДА по отношению к эпоксигруппам. Степень замещения водорода бензольного кольца в таком случае будет определяться величиной стерического эффекта в образующихся структурах. К сожалению, нами не было найдено опубликованных работ, посвященных вопросу окисления МФДА, хотя именно данный процесс, на наш взгляд, является определяющим при термоокислении отверженных этим диамином эпоксидных полимеров. Следует отметить, что электронные спектры термообработанных иленок полимера А практически идентичны спектрам продукта окисления МФДА в диапазоне $\lambda \geq 320\text{ нм}$.

Исходя из предложенной схемы окисления МФДА, предполагающей высокую реакционную способность атомов водорода ароматического кольца, можно объяснить некоторые особенности протекания реакции термоокислительной деструкции изучаемой группы полимеров. Так, для полимера Б индукционный период в образовании структуры I при интенсивном разрушении полосы 690 см⁻¹ можно объяснить участием водорода ароматического кольца амина в реакции раскрытия непрореагировавших эпоксидных групп. Возможно, такая реакция идет при повышенных температурах паряду с реакцией между эпоксидными и OH-группами, обеспечивая дополнительное сшивание полимера через простую эфирную связь. При избытке МФДА начальная стадия окисления полимера, как и чистого диамина, будет определяться, вероятно, образованием оксиленамина. Она характеризуется глубоким изменением цвета обработанных пленок, интенсивным поглощением кислорода воздуха, а также накоплением радикалов без периода индукции, характерного для образования карбонильных связей. Слабое влияние термоокисления на механические характеристики [3], а также на величину кислородного индекса полимера А в начальный период обработки может объясняться тем, что при избытке МФДА происходит образование сопряженных структур, не связанных с общей полимерной цепью и не оказывающих существенного влияния на теплофизические и механические свойства полимера в целом.

Таким образом, данные, полученные методом ИК-спектроскопии, а также анализ результатов работ, посвященных изучаемому вопросу, позволяют заключить, что в процессе окисления эпоксидных полимеров, отверженных МФДА, возможно объединение участков цепей эпоксиолигомера в общую сопряженную структуру путем образования простых эфирных связей между ароматическими кольцами амина и эпоксида, приводящее к снижению горючести, изменению оптических и механических свойств термообработанных полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нечволодова Е. М., Гальченко А. Г., Роговина С. З., Прут Э. В., Вельговский И. М., Халтуринский Н. А. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 5. С. 610.
2. Богатырева Н. А., Тимошкин А. М., Бычков С. Г. // Тез. докл. областного науч.-техн. семинара «Применение лазеров в науке и технике». Тольятти, 1989. С. 130.
3. Жорина Л. А., Зархин Л. С., Зеленецкий А. Н., Каракозова Е. И., Кафандрова Л. В., Кумпаненко Е. Н., Мельников В. П., Нечволодова Е. М., Прут Э. В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2799.
4. Сидякин П. В. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 15. № 5. С. 979.
5. Мусеев В. Д., Нейман М. Д., Коварская Б. М., Зенова И. Е., Гурьяннова В. В. // Пласт. массы. 1962. № 6. С. 11.
6. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965. 107 с.
7. Коробейникова И. К. Метод инфракрасной спектроскопии в структурных исследованиях: Учебное пособие для студентов-химиков. Новосибирск, 1977. 50 с.

Институт проблем горения,
Алма-Ата

Поступила в редакцию
18.02.92