

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. // Сетчатые полимеры. М., 1979. С. 131.
2. Андрианов К. А., Блохина О. Г., Волкова Л. М. // Журн. общ. химии. 1976. Т. 46. № 7. С. 1537.
3. Андрианов К. А., Лаврушин Б. Д., Котов В. М., Пряхина Т. А., Стрелкова Т. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 4. С. 843.
4. Клебанский А. Л., Фомина Л. Р., Долгополов С. Б. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1962. Т. 7. № 5. С. 594.
5. Егоров Ю. П., Пущевая К. С., Лубуж Е. Д., Вдовин В. М., Петров А. Д. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. № 5. С. 822.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмиянова
Российской Академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
27.12.91

УДК 541:64:542.954

© 1992 г. [М. А. Маркевич], З. А. Кочнова, Е. П. Черных

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭПОКСИФЕНОЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СПИРТАМИ

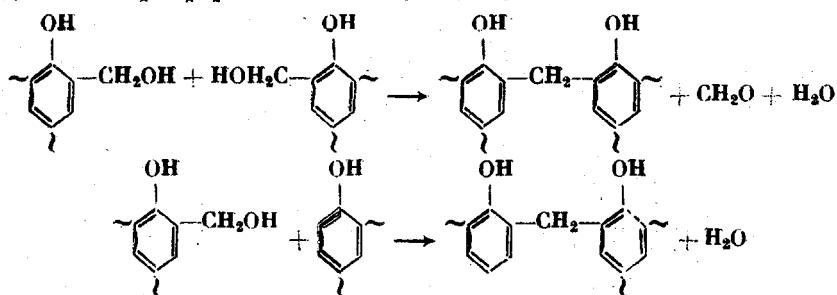
Исследовано влияние степени этерификации фенолформальдегидных олигомеров различными спиртами (метиловым, изопропиловым, *n*-бутиловым и этилцеллозольвом) на свойства эпоксифенольных покрытий. Степень сшивания оценивали по равновесному модулю в высокоэластическом состоянии. Влияние типа этерифицирующего агента и степени этерификации на свойства покрытия определяли по изменению внутренних напряжений. Степень этерификации существенно влияет на число эффективных цепей в единице объема сетки и тем самым на свойства эпоксифенольных покрытий.

Потребность в эпоксифенольных композициях (ЭФК) различного назначения с каждым годом увеличивается. При этом ужесточаются требования к их свойствам, что в свою очередь требует поиска разных путей совершенствования эпоксифенольных композиций.

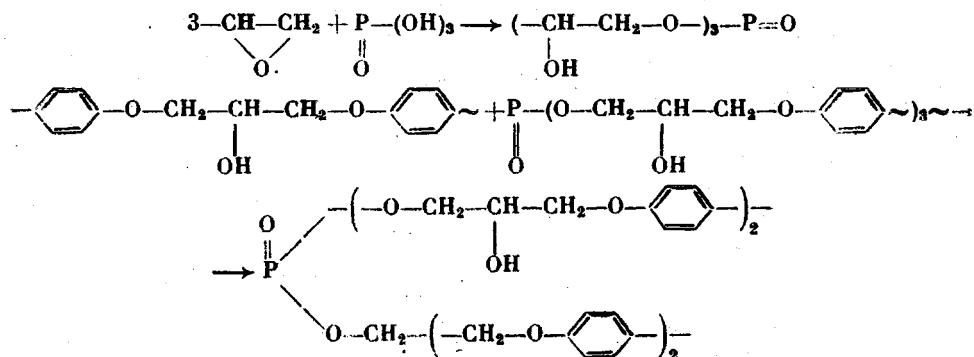
В качестве фенолформальдегидного олигомера (ФФО), входящего в состав ЭФК, наиболее широко используют бутанолизированные ФФО [1–3], что при прочих равных условиях позволяет получать покрытия с высокой эластичностью. Однако в литературе отсутствуют данные о влиянии типа этерифицирующего агента и степени этерификации ФФО на физико-механические свойства эпоксифенольных покрытий (ЭФП).

Отверждение ЭФК определяется природой и соотношением функциональных групп в композиции. Так, высокотемпературное отверждение эпоксидных и фенолформальдегидных олигомеров осуществляется через ряд параллельно протекающих реакций, среди которых определяющими являются [1–4] гомоконденсация метилольных групп или их соконденсация с активными реакционными центрами фенольных ядер ФФО, характер которых не зависит от наличия или отсутствия катализатора от-

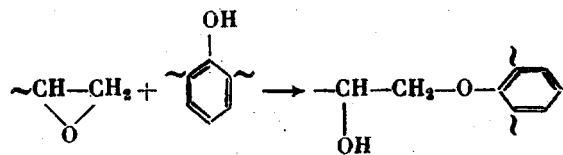
верждения – *o*-фосфорной кислоты (*o*-H₃PO₄)



Участие в процессе отверждения эпоксидного олигомера во многом определяется *o*-H₃PO₄. В ее присутствии эпоксидные группы, реагируя с ней, образуют фосфатные группировки, которые в свою очередь вступают в реакцию переэтерификации с вторичными гидроксильными группами эпоксидного олигомера, что приводит к образованию трехмерного полимера



По-видимому, эпоксидные группы могут взаимодействовать с фенольными гидроксильными группами ФФО. Вклад этой реакции в общий процесс сеткообразования зависит от количества *o*-H₃PO₄.



В отсутствие *o*-H₃PO₄ участие эпоксидного олигомера сводится практически исключительно к взаимодействию между эпоксидными и фенольными гидроксильными группами.

В работе [1] на примере модельных соединений показано, что возможно протекание реакции между ароматическими циклами эпоксидного олигомера и метилольными группами ФФО. Реакция между метильными и вторичными гидроксильными группами эпоксидного олигомера не происходит.

В самой малой степени в процессе отверждения участвуют бутиоксильные группы ФФО, вступающие в реакцию соконденсации с метилольными группами [4]

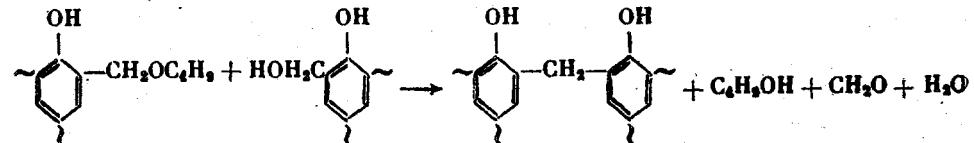


Таблица 1

Характеристики синтезированных ФФО

Тип спирта (модификатора)	Степень этерификации ФФО, %	\bar{M}_n	Содержание метиольных групп, мас. %	Содержание аллоксильных групп, мас. %	Содержание фенольных OH-групп, мас. %	Содержание свободного фенола, мас. %	Содержание свободного формальдегида, мас. %
Метанол	37	600	9,1	6,4	11,9	0,9	0,7
	75	360	4,2	15,0	10,3	0,7	1,1
Изопропанол	31	460	8,1	7,6	12,3	1,0	1,0
	67	430	8,6	16,8	10,6	1,5	0,9
<i>n</i> -Бутанол	21	650	7,1	4,5	11,3	1,5	0,2
	68	460	4,6	22,9	9,1	1,1	1,1
Этилцеллозольв	22	580	6,9	4,7	9,6	1,0	0,5
	60	500	5,3	18,2	8,8	1,9	1,0
Без модификатора	—	780	11,2	—	9,1	2,1	1,7

В литературе отсутствуют данные об участии в процессе отверждения метиольных групп, этерифицированных другими спиртами. Однако следует отметить, что участие этих групп в процессе отверждения должно оказывать влияние на процесс формирования пространственной сетки и, следовательно, на физико-механические свойства ЭФП.

Объектами исследования служили ЭФП на основе композиции эпоксидного олигомера Э-05 ($\bar{M}_n=3,2 \cdot 10^3$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2,62$) и ФФО, синтезированных на основе смеси фенола и *n*-крезола в соотношении 1 : 1. В качестве этерифицирующих агентов использовали ряд спиртов: метиловый, изопропиловый, *n*-бутиловый и этилцеллозольв. Объектом сравнения служил немодифицированный ФФО резольного типа, синтезированный на основе смеси фенола и *n*-крезола в соотношении 1 : 1. Характеристики синтезированных ФФО представлены в табл. 1. Анализ содержания функциональных групп в ФФО проводили по стандартным методикам [5–7].

Композиции наносили на металлическую подложку из раствора эпоксидного и фенолформальдегидного олигомеров в этилцеллозольве, предварительно подвергнутого форконденсации в течение 1,5 ч при 120°. Соотношение эпоксидного и фенолформальдегидного олигомеров составляло 75 : 25 (мас. ч.). В качестве катализатора отверждения ЭФК использовали *n*-H₃PO₄ в количестве 0,35 мас. % (в расчете на эпоксидный олигомер), которую вводили в композицию непосредственно перед нанесением покрытия. Композицию наносили на металлическую подложку и отверждали при 200±3° в течение 12 мин. Пленки формировали на алюминиевой фольге с последующим стравливанием фольги 10%-ным раствором NaOH. Следует отметить, что на основе композиции с использованием немодифицированного и этерифицированных ФФО образуются сплошные покрытия. Однако при использовании ФФО, модифицированного этанолом, образуются пористые всепененные покрытия. Причина этого эффекта неясна.

Влияние типа этерифицирующего агента и степени этерификации на свойства ЭФП оценивали по изменению внутренних напряжений $\sigma_{\text{вн}}$ в покрытии [8], а также по степени спшивания [9], которая характеризуется величиной средней ММ отрезка цепи, заключенного между узлами сетки \bar{M}_c или числом эффективных цепей в единице объема сетки \bar{n}_{zf} . Степень спшивания оценивали по равновесному модулю в высокоэластическом состоянии G_∞ , который в свою очередь хорошо совпадает с модулем

Таблица 2

Характеристики ЭФП при 25°/150°

Тип спирта (модификатора)	Степень этери- фикации ФФО, %	E, ГПа/E _∞ , МПа	σ _p , МПа	ε _p , %
Метанол	37	1,0/4,1	12/0,2	3,1/12
	75	1,1/3,3	30/0,45	3,9/17,5
Изопропанол	31	1,2/5,6	22/0,3	4,0/5
	67	1,2/4,1	36/0,64	5,0/19
n-Бутанол	21	1,1/6,4	29/0,3	4,3/7
	68	1,1/5,6	41/0,85	4,8/15
Этилцеллозольв	22	1,15/8,2	12/0,17	3,4/9
	60	1,1/6,0	30/0,46	4,3/16
Без модификатора	-	1,1/12,0	28/0,85	4,4/9

Таблица 3

Характеристики ФФО и ЭФП на их основе

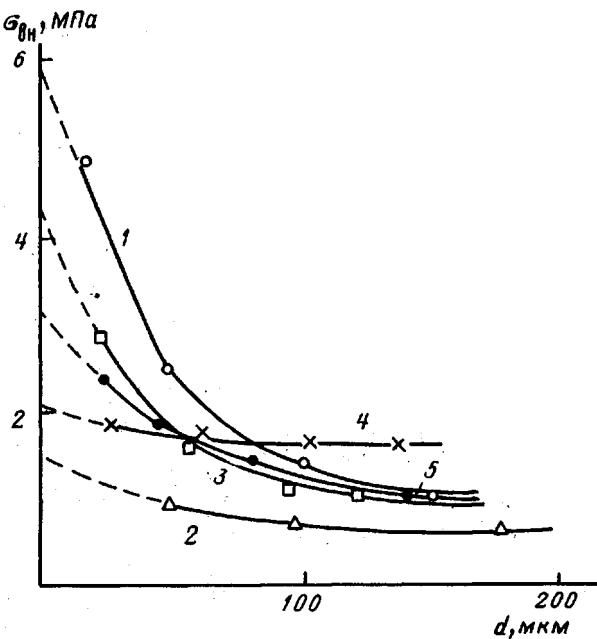
Тип спирта (модификатора)	Степень этери- фикации ФФО, %	\bar{M}_n	Содержание функциональных групп в ФФО, моль/моль ФФО			Характеристики ЭФП	
			CH ₂ OH	OAlk	HO- 	$n_{3\Phi} \cdot 10^{-20}$ г/см ²	\bar{M}_c , г/моль
Метанол	37	600	1,76	1,23	4,2	2,3	3140
	75	360	0,49	1,74	2,2	1,9	3800
Изопропанол	31	460	1,20	0,55	3,3	3,2	2260
	67	430	0,78	1,61	2,7	2,3	3140
n-Бутанол	21	650	1,49	0,40	4,3	3,7	1960
	68	460	0,68	1,44	2,5	3,2	2260
Этилцеллозольв	22	580	1,29	0,37	3,3	4,7	1540
	60	500	0,85	1,25	2,6	3,4	2130
Без модификатора	-	780	2,8	-	4,2	6,9	1050

упругости E_∞ [10]. Равновесный модуль высокомодульности находили при температуре, на 40° выше температуры стеклования T_c соответствующих образцов. Для этого T_c предварительно определяли консольным методом [11]. Модуль упругости E находили по начальному наклону кривой на диаграммах $\sigma - E$. Значения внутренних напряжений вычисляли по зависимости прогиба бипластины под влиянием температуры [10].

По деформационно-прочностным диаграммам были найдены модуль упругости E , разрушающее напряжение σ_p и предельное удлинение при разрыве ϵ_p . Полученные данные приведены в табл. 2.

Как и следовало ожидать, из-за малой подвижности цепей полимерной сетки в области ниже T_c [10] E слабо зависит от типа спирта-модификатора. Модуль упругости в стеклообразном состоянии практически одинаков для всех систем и равен $1,15 \pm 0,1$ ГПа. При этом следует отметить, что увеличение степени этерификации ФФО приводит к росту величин σ_p и ϵ_p , следовательно, к улучшению прочностных свойств покрытий. При этом лучшими оказались покрытия на основе ФФО, модифицированных бутанолом.

Из данных табл. 2 видно, что E_∞ снижается при модификации ФФО, что, по-видимому, связано с увеличением числа этерифицированных ме-



Зависимость величины внутренних напряжений σ_{0H} от толщины d ЭФП на основе немодифицированной композиции (1) и композиций, этерифицированных метанолом (2), изопропанолом (3), бутанолом (4) и этилцеллозольвом (5)

тилольных групп, которые в незначительной степени участвуют в общем процессе отверждения ЭФК, что в результате приводит к образованию редкосшитой сетки. Аналогичный вывод позволяет сделать анализ зависимостей внутренних напряжений σ_{0H} от толщины ЭФП при модификации ФФО различными спиртами (рис. 1). Видно, что максимальные внутренние напряжения возникают в покрытиях на основе ЭФК с немодифицированным ФФО.

Полученные результаты согласуются с данными табл. 3, в которой представлены рассчитанные значения \bar{n}_{ϕ} и \bar{M}_c .

Из полученных данных очевидно, что этерификация ФФО спиртами, и в частности степень этерификации, существенно влияет на число эффективных цепей в единице объема сетки. По сравнению с немодифицированным ФФО число этих цепей в олигомерных, модифицированных спиртами, существенно уменьшается. Кроме того, плотность сшивок возрастает с уменьшением степени этерификации ФФО. Полученные данные, с нашей точки зрения, обусловлены различной активностью этерифицированных и неэтерифицированных метилольных групп в процессе отверждения: низкая активность этерифицированных метилольных групп практически исключает их участие в этом процессе, и они по существу играют роль внутренних пластификаторов. К сожалению, затруднен строгий количественный анализ влияния типа спирта-модификатора на плотность сшивок, ввиду того что при различной степени этерификации ФФО имеют неодинаковые ММ. Таким образом, в результате варьирования степени этерификации ФФО возможно тонкое регулирование свойств ЭФП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров В. И., Тарасов А. И., Розенберг Б. А. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1986. № 2. С. 16.
2. Сорокин М. Ф., Кочнова З. А., Петрова Л. П., Мягкова Н. К. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1985. № 2. С. 20.
3. Кочнова З. А., Хрисанова Т. А., Сорокин М. Ф. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1989. № 2. С. 82.
4. Кочнова З. А., Хрисанова Т. А. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1991. № 1. С. 16.
5. Суханова Н. А., Шувалова Л. М. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1981. № 4. С. 47.
6. Ратов А. Н., Злобина В. Р., Гомозова В. П., Уваров А. В., Ермолова Т. А. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1976. № 3. С. 41.
7. Власова Е. Г., Медведева Л. Н., Власова Н. В. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1990. № 5. С. 58.
8. Зубов П. И., Сухарева Л. А. Структура и свойства полимерных покрытий. М., 1982. 256 с.
9. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1963. 528 с.
10. Маркевич М. А., Владимиров Л. В., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. // Механика композит. материалов. 1985. № 1. С. 25.
11. Маркевич М. А., Саламатина О. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 11. С. 842.

Институт химической физики
Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
27.12.91

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

УДК 541.64:539.199

© 1992 г. Г. Д. Маркова, К. Р. Папава, В. Ю. Войтекунас,
В. А. Васнев, С. В. Виноградова

МИКРОСТРУКТУРА ЦЕПЕЙ СЛОЖНЫХ СОПОЛИЭФИРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ АКЦЕНТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ С УЧАСТИЕМ МОНОМЕРОВ НЕСИММЕТРИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Исследованы основные закономерности формирования микроструктуры макромолекул сложных сополиэфиров, получаемых акцепторно-катализитической сополиконденсацией в растворе с участием несимметричных соединений типа «голова – хвост» – дихлорангидрида нитротерефталевой кислоты и метилгидрохинона. Установлено, что в случае близкой и независимой активности функциональных групп мономеров необходимым условием формирования блок-сополимеров является многостадийное проведение процесса. Различие в активности или зависимая активность функциональных групп несимметричного мономера – необходимое условие для формирования полимеров регулярной микроструктуры. Показано, что характер строения макромолекул образующихся сложных сополиэфиров влияет на теплостойкость, степень кристалличности и температуру перехода сополиэфира в жидкокристаллический расплав.

В последние годы синтеза поликонденсационных сополимеров начали широко использовать мономеры с несимметричным расположением функциональных групп, т. е. имеющих как бы «голову» и «хвост». В этом случае возникает задача установления закономерностей формирования их