

УДК 678.686.028.1

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МОСТИКОВОЙ СВЯЗИ
В АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНАХ НА СВОЙСТВА
ОТВЕРЖДАЕМЫХ ИМИ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

Т. И. Пилипенко, Л. И. Фирсова, В. Ф. Галат, А. Ю. Червинский, В. А. Лапицкий

Среди отвердителей эпоксидных олигомеров, обеспечивающих высокие прочностные свойства и термостойкость полимеров, особое место занимают ароматические диамины различного химического строения.

Цель данной работы — изучить влияние природы мостикового заместителя диаминодифенилов вида $\text{NH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—X—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$ на процесс отверждения эпоксидных олигомеров и на свойства полимеров. В качестве объектов исследования были выбраны бензидин, ядра которого соединены непосредственно друг с другом, и диаминодифенилы, содержащие электронодонорные и электроакцепторные мостиковые группы —O— , $\text{—CH}_2\text{—}$, —S— , —CO— , $\text{—SO}_2\text{—}$. Для установления взаимосвязи между химическим строением ароматических аминов и их реакционной способностью с эпоксидными олигомерами используют различные физико-химические методы [1—7]. В настоящей работе сравнительную оценку активности перечисленных выше ароматических диаминов проводили методом ЯМР высокого разрешения по величине химического сдвига δ_{NH_2} протонов аминогруппы.

Результаты исследования реакционной способности ароматических диаминов, полученные указанным методом, и некоторые кинетические параметры процесса отверждения эпоксидианового олигомера ЭД-20 в изотермических и адиабатических условиях приведены в табл. 1 и на рис. 1. Видно, что наличие в молекуле диаминодифенилов электронодонорных мостиковых групп приводит к повышению их реакционной способности с эпоксигруппой относительно безмостикового бензидина, о

Таблица 1

Химические сдвиги протонов аминогрупп ароматических диаминов и кинетические параметры процесса отверждения олигомера ЭД-20

Ароматический амин	Соединительный мостик	δ_{NH_2} , м. д.	Температура начала реакции*, °С	Пиковая температура экзотермической реакции*, °С	$E_{\text{акт}}^*$, кДж/моль	Период гелеобразования при 100 град/мин
4,4'-ДАДФО	—O—	3,75	70	248	56,9	11
4,4'-ДАДФМ	—CH ₂ —	4,72	72	252	60,2	23
Бензидин	—	4,96	76	256	68,6	28
4,4'-ДАДФС	—S—	5,21	84	266	74,5	45
4,4'-ДАДФК**	O	5,85	110	285	76,1	240
4,4'-ДАДФС	$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{—C—} \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S—} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	6,03	122	310	95,4	560

* Данные получены методом адиабатической калориметрии; ** 4,4'-диаминодифенилкетон.

чем свидетельствует уменьшение химического сдвига протонов аминогруппы амина-отвердителя, периода гелеобразования эпоксидного олигомера и энергии активации процесса отверждения. Однако диаминодифенил, содержащий в мостиковой связи между бензольными ядрами атом серы (4,4'-ДАДФС), менее реакционноспособен, чем бензидин. По мере усиления электроноакцепторных свойств мостиковой группы (4,4'-ДАДФС) активность аминов падает.

На реакционную способность дифениламинов в реакции отверждения эпоксидных соединений влияет содержание в них примесей, на-

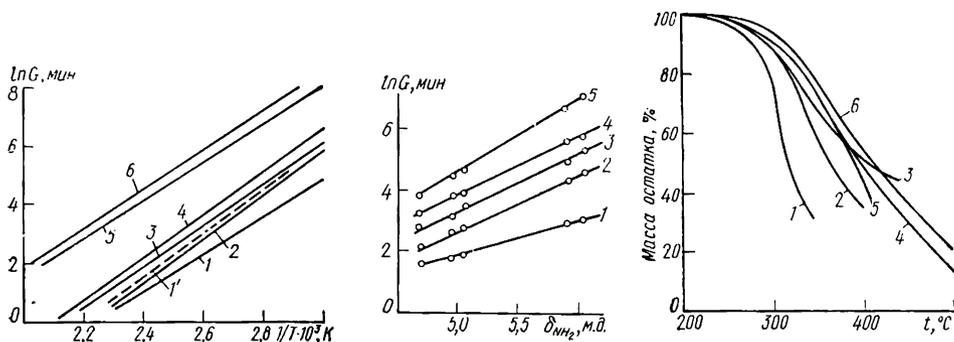


Рис. 1. Зависимость периода гелеобразования композиций от температуры (в Аррениусовых координатах): 1 — 4,4'-ДАДФО; 1' — 4,4'-ДАДФО очищенный; 2 — 4,4'-ДАДФМ; 3 — бензидин; 4 — 4,4'-ДАДФС; 5 — 4,4'-ДАДФК; 6 — 4,4'-ДАДФС.

Рис. 2. Логарифмическая зависимость периода гелеобразования эпоксидных композиций от химического сдвига протонов аминогруппы при различных температурах, $^\circ\text{C}$: 1 — 160; 2 — 140; 3 — 120; 4 — 100; 5 — 80.

Рис. 3. Термогравиметрические кривые полимеров на основе эпоксидианового олигомера ЭД-20 и ароматических диаминов, содержащих различные мостиковые группы между бензольными ядрами: 1 — 4,4'-ДАДФМ; 2 — бензидин; 3 — 4,4'-ДАДФО; 4 — 4,4'-ДАДФО; 5 — 4,4'-ДАДФК; 6 — 4,4'-ДАДФС.

пример воды. Так, в случае промышленного образца 4,4'-диаминодифенилоксида (4,4'-ДАДФО) скорость реакции превышает таковую для 4,4'-диаминодифенилметана (4,4'-ДАДФМ), после тщательной очистки — наоборот ($\delta_{\text{NH}_2} = 4,82$ м. д.).

В спектре ПМР промышленного образца ДАДФО наблюдается слитый в результате быстрого обмена протонов сигнал аминогруппы и воды, смещенный в сильном поле ($\delta_{\text{NH}_2} = 3,75$ м. д.). Это, вероятно, связано с незначительной величиной энергии барьера вращения вокруг связи X—Ag в мостиковых соединениях [8].

Анализ результатов оценки активности диаминодифенилов, содержащих различные мостиковые группы, показал, что между величиной химического сдвига протонов аминогруппы и периодом гелеобразования эпоксидного олигомера (в логарифмических координатах) при всех температурах наблюдается линейная зависимость (рис. 2).

При исследовании влияния природы мостиковой связи в ароматических диаминах на свойства эпоксиполимеров было установлено, что величина их физико-механических показателей находится примерно на одном уровне (табл. 2). Так, при переходе от безмостикового дифениламина к диаминам, содержащим между бензольными ядрами мостиковые группы —S—, —O—, —CH₂—, происходит незначительное уменьшение разрушающего напряжения при сжатии от 138 до 129 МПа и его увеличение при растяжении от 80 до 91 МПа. Близкие значения показателей физико-механических свойств таких полимеров объясняются тем, что функциональные группы, участвующие в отверждении, одинаковы и расположены друг от друга на расстоянии 9—11 Å. Это приводит к образованию подобных молекулярных группировок, что в свою очередь обуславливает близкую по значению плотность шивки, содержание дипольных групп и подвижность сегментов цепи.

Таблица 2

Физико-механические свойства эпоксиполимеров

Диамин	Соединительный мостик	Разрушающее напряжение, МПа			Относительное удлинение, %	Модуль упругости, 10 ⁸ МПа		Ударная вязкость, МПа·М	Число твердости, МПа	Теплостойкость по Мартенсу, °С	Температура стеклования, °С
		Сжатие	Изгиб	Растяжение		Сжатие	Растяжение				
4,4'-ДАДФО	—O—	130	119	83	4,5	3,0	4,7	170	170	163	155
4,4'-ДАДФМ	—CH ₂ —	129	127	91	5,3	2,9	5,1	200	145	137	130
4,4'-ДАДФС	—S—	132	122	82	4,5	3,0	4,8	120	162	145	140
4,4'-ДАДФК	O —C—	143	146	72	3,5	3,4	4,8	155	160	166	160
Бензидин	—	138	130	80	4,0	3,8	4,5	220	153	165	166
4,4'-ДАДФС	O —S— O	153	135	76	3,6	3,4	5,0	170	190	175	172

Однако при наличии в структуре диамина полярных мостиковых групп —CO— и —SO₂— наблюдается обратная зависимость, увеличивается разрушающее напряжение при сжатии до 153 МПа и уменьшается — при растяжении до 72 МПа. Повышение жесткости таких полимеров обусловлено более сильным межмолекулярным взаимодействием макромолекул, содержащих в цепи полярные группы —SO₂— и —CO—.

Изучение зависимости стойкости эпоксиполимеров к термоокислительной деструкции от природы мостиковой связи в ароматических диаминах показало, что термостойкость убывает в ряду —SO₂— > >—CO— > >—O— > >—S— > >—CH₂—. Сравнительно низкую (235°) температуру начала деструкции и быструю потерю массы в области 300—350° имеют полимеры, отверждаемые 4,4'-ДАДФМ (рис. 3). Это позволяет полагать, что соединительный мостик —CH₂— является наиболее слабым звеном в макроцепи эпоксиполимеров. Наилучшей стойкостью к термоокислительной деструкции обладают полимеры, отверждаемые 4,4'-ДАДФС (мостик —SO₂—). Это объясняется тем, что атом серы в дифенилсульфоновой группе находится в состоянии наивысшего окисления и сульфоновая группа оттягивает электроны от соседних бензольных колец. В связи с этим указанная группа становится менее чувствительной к окислению и вследствие своей высокой степени резонанса придает эпоксиполимеру устойчивость к термоокислительной деструкции [9].

Таким образом, можно сделать вывод, что природа мостиковой связи в ароматических диаминах влияет на активность эпоксисистем и термостойкость эпоксиполимеров. Величина химического сдвига протонов аминогруппы достаточно характеристична и коррелирует с реакционной способностью ароматических аминов.

ЯМР-спектры ароматических диаминов с различными мостиковыми заместителями снимали на ЯМР-спектрометре BS-483 с рабочей частотой 80 МГц. Химические сдвиги протонов аминогруппы измерены относительно циклогексана (ЦГ) как внутреннего стандарта при температуре 23±1° и переведены в шкалу тетраметилсилана (ТМС) ($\delta_{\text{ТМС}} = \delta_{\text{ЦГ}} + 1,44$ м. д.). Ошибка измерения химических сдвигов не превышала 0,03 м. д. Очистку 4,4'-ДАДФО проводили многократной перекристаллизацией из обезвоженного толуола. Чистоту амина контролировали по интегральным ЯМР-спектрам.

Реакционную способность аминов с эпоксидными соединениями оценивали определением периода гелеобразования эпоксисистем в интервале температур 20—200°, то есть времени, в течение которого степень

превращения достигает более 50 %, и определением кинетических параметров отверждения. Изучение кинетики реакции отверждения проводили в адиабатических условиях [10]. По изученным термографическим кривым определяли кинетические параметры отверждения (температуру начала реакции, пиковую температуру экзотермической реакции и энергию активации процесса отверждения).

Энергию активации $E_{\text{акт}}$ определяли по уравнению Аррениуса $W = A \cdot e^{-E/RT}$, где W — скорость реакции отверждения; A — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Скорость реакции определяли графическим дифференцированием на начальном участке кривой по следующей формуле [10]:

$$\frac{dt}{d\tau} = \frac{T_0 - T_1}{\Delta\tau} - \frac{1}{24\Delta\tau} [(T_1 - T_2) - 3(T_0 - T_1)],$$

где $\frac{dt}{d\tau}$ — скорость реакции в точке T ; $\Delta\tau$ — временной шаг дифференцирования, мин; T_1 , T_0 , T_{-1} , T_{-2} — значение температур во вспомогательных точках, отстоящих друг от друга на $\Delta\tau$, симметричных относительно T .

Термостойкость полимеров определяли сравнительной оценкой потерь массы в динамическом режиме на дериватографе системы «Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдеи» в атмосфере воздуха. Скорость подъема температуры составляла 6 град/мин.

1. Сидякин П. В. ИК-спектроскопическое исследование процесса отверждения эпоксидов аминами.— Высокомолекуляр. соединения. А, 1972, 14, № 5, с. 979—988.
2. Савельева А. Д., Жарков В. В. Изучение реакции первичных аминов с эпоксисоединениями методом ИК-спектроскопии.— Пластмассы, 1969, № 6, с. 64—65.
3. Barton J. M. Monitoring the crosslinking of epoxide resins by thermoanalytical techniques.— Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1973, 14, N 1, p. 492—496.
4. Фирсова Л. И., Пилипенко Т. И. Меркуриметрический метод определения эпоксидных групп в присутствии аминов.— Методы анализа и контроля производства в хим. пром-сти, 1976, № 7, с. 32—33.
5. Eichler J., Mlesiva J. Studium der Reaktivität von aromatischem Diaminen mit Epoxidharzen.— Die Angew. Macromol., Chemie, 1971, 19, N 239, S. 31—55.
6. Литвиненко Л. М. Структура и реакционная способность ароматических аминов.— Изв. АН СССР, 1962, № 10, с. 1737—1745.
7. Lunch B. M. NMP Spectra of aromatic amines and amides. Correlation of amino proton shifts with Hammett Substituent constants and with Hückel electron densities.— Tetrahedron, 1968, 24, S. 3595—3605.
8. Galasso V., De Alti L., Bigotto A. The conformation of diphenol ether, sulphide and selenide.— Tetrahedron, 1971, 27, p. 6151—6158.
9. О'Коннел Д. Перспективы развития синтеза мономеров для термостойких полимерных материалов.— М.: ВИНТИ, 1965.— 30 с.
10. Еремейчик А. Л. Установка для исследования отверждения эпоксидных композиций в адиабатических условиях.— Рукопись деп. в НИИТЭХИМ (Черкассы), отделение 16.01.74, № 155/74.

Укрнипластмасс

Поступила 25 ноября 1980 г.
Вторично — 28 июня 1982 г.

УДК 678—19.002.237

ПЛАСТИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ОЛИГОМЕРНЫМИ КАПРОЛАКТАМГЛУТАМАМИ

Г. В. Данилко, Г. П. Данилова, А. П. Строкань

Ценный по многим показателям поливиниловый спирт (ПВС) не может применяться в качестве пленкообразователя в ряде отраслей промышленности из-за низкой его эластичности и водостойкости. Используемые