

Таким образом, проведенные исследования создают реальные предпосылки для технической реализации процессов синтеза эпоксидов диенов $C_4...C_8$ на базе современной технологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толстикова Г.А. Реакции гидроперекисного окисления. М.: Наука, 1976. 198 с.
2. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. М.: Госхимиздат, 1962. 964 с.
3. А.с. 372909 СССР, МКИ С 07 D. Способ совместного получения окиси этилена и высших окисей.
4. А.с. 466221 СССР, МКИ С 07 D 1/02. Способ получения окиси олефина.
5. А.с. 480695 СССР, МКИ С 07 D. Способ получения глицидола и олефиновых углеводородов.
6. А.с. 950723 СССР, МКИ С 07 D 301/19. Способ получения эпихлоргидрина.
7. А.с. 1066995 СССР, МКИ С 07 D 303/04, С 07 D 301/19. Способ получения α -окисей олефинов.
8. Эпоксидирование стирола органическими гидропероксидами / Г.А. Стожкова, Т.В. Никифорова, С.И. Крюков, В.Н. Леонов // Нефтехимия. 1996. № 4. С. 366–370.
9. Синтез циклических карбонатов из диоксида углерода и оксиранов в присутствии галогенидов металлов переменной валентности и диметилформамида / Л.И. Бобылева, С.И. Крюков, С.А. Конева, Г.В. Ильина // Основ, орган, синтез и нефтехимия: Сб. науч. тр. / Ярослав. политехн. ин-т. Ярославль, 1993. Вып. 28. С. 21–24.
10. Пат. № 96117228/04 (023636), РФ. Способ получения 2,5-дигидрофурана.
11. Ножнин Н.А. Изучение реакции гидроперекисного эпоксидирования сопряженных диенов. Сообщение 2. Изучение кинетики эпоксидирования 1,3-бутадиена трет-бутилгидропероксидом / Н.А. Ножнин, Л.В. Мельник, С.И. Крюков // Основ, орган, синтез и нефтехимия: Сб. науч. тр. / Ярослав. политехн. ин-т. Ярославль, 1993. Вып. 28. С. 29–36.
12. Веденев В.Н. Ингибирование реакции эпоксидирования олефинов органическими гидропероксидами / В.Н. Веденев, Л.В. Мельник, Б.Н. Бобылев // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29, вып. 4. С. 1–4.

УДК 541.6.678

А.В. Николайчик, А.А. Мартинкевич, Н.Р. Прокопчук, Э.Т. Крутько

*Белорусский государственный технологический университет
г. Минск, Республика Беларусь*

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ЭПОКСИДНЫЙ ОЛИГОМЕР ДЛЯ ЛАКОКРАСОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Одним из современных направлений развития технологии полимеров является создание нового поколения полимерных материалов с заданными функциональными свойствами, перспективных в ряде областей новой техники. Определенный вклад в решение данной проблемы может быть внесен за счет разработки технологии получения пленкообразующих материалов, из которых формируются пленки и покрытия с хорошими механическими, электроизоляционными, адгезионными, термическими характеристиками.

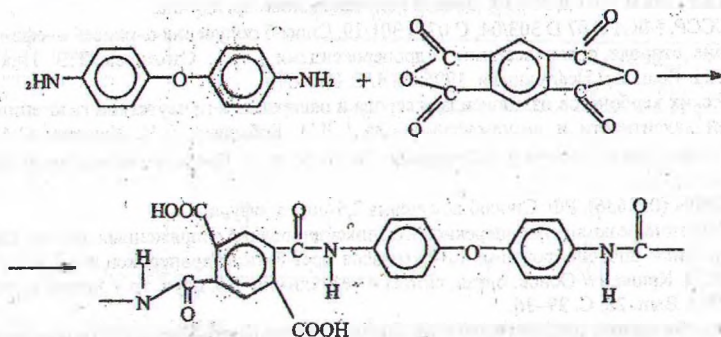
В достаточно полной мере этим требованиям отвечают эпоксидные олигомеры, обладающие в отвержденном состоянии комплексом уникальных свойств - высокими диэлектрическими показателями, химической стойкостью, незначительной усадкой, хорошими физико-механическими свойствами, сохраняющимися в широком интервале температур [1].

Технологические свойства покрытий на их основе настолько интересны, что работы в области модификации и отверждения диановых эпоксидных смол по-прежнему продолжают привлекать внимание многих исследователей. Вместе с тем имеется ряд нерешенных вопросов по улучшению механических, термических и ад-

гезионных свойств лакокрасочных материалов на основе эпоксидных смол, которые ограничивают их более широкое использование в авиационной технике, а также в машино- и судостроении.

В связи с этим, целью данного исследования являлась разработка пленочных эпоксидных материалов с улучшенными физико-химическими свойствами.

В данной работе исследована возможность химической модификации эпоксидных диановых олигомеров форполимером полиимида - поли-(4,4'-дифенилоксид) пир омеллитамидо- кислотой (ПАК), синтезируемой низкотемпературной поликонденсацией при 10-15 °С в диметилформамиде при эквимолярном соотношении 4,4'-диаминодифенилоксида и пиромеллитового диангидрида:



Наличие в молекуле полиамидокислоты функциональных карбоксильных и амидных групп обуславливает принципиальную возможность использования бис-амидокислоты в качестве модификатора эпоксидного олигомера.

Основным объектом настоящего исследования являлась эпоксидная смола марки Э-41р, представляющая собой продукт поликонденсации низкомолекулярной эпоксидной смолы Э-40 с дифенилолпропаном. Пленкообразующие композиции получали путем введения в Э-41р 9 %-го раствора ПАК в диметилформамиде в диапазоне концентраций 0,5-5 мас. % с последующим перемешиванием смеси до однородной массы. Из вышеуказанных растворов отливали пленки на стеклянные и металлические подложки. Отверждали композиции раствором полиамидной смолы в ксилоле марки Э-45 в термощкафу в свободном состоянии в течение 1 ч, 1 ч 20 мин, 1 ч 40 мин, 2 ч, 2 ч 20 мин, 2 ч 40 мин, 3 ч, 3 ч 20 мин, 3 ч 40 мин. Температуру отверждения варьировали от 100 до 120 °С.

Экспериментально установлено, что растворы полиамидокислот 4,4'-диаминодифенилоксида и пиромеллитового диангидрида в диметилформамиде хорошо совмещаются с растворами эпоксидных олигомеров, не расслаиваются при продолжительном хранении и практически не изменяют вязкостных характеристик во времени (2-24 часа). Кроме того, установлено, что из этих растворов хорошо формируются пленки. Синтезированные композиционные материалы образуют покрытия с повышенной адгезионной прочностью к различным подложкам.

Установлено, что пленкообразующая способность композиций сохраняется при введении до 5 мас. % модификатора.

При отверждении лакокрасочных покрытий на основе эпоксидной смолы протекает реакция поликонденсации. Полнота реакции превращения в трехмерный полимер находится в прямой зависимости от температуры и от времени отверждения. Особенно важны условия отверждения для лакокрасочных материалов, превращаемых в трехмерный полимер непосредственно на поверхности изделия. Чем выше степень превращения, тем выше адгезия и защитные свойства лакокрасочной пленки [2]. В связи с этим, в ходе работы были исследованы условия отверждения полученных

эпоксидных составов. Объектом исследования процесса отверждения являлась система Э-41р – Э-45 – 2 % ПАК. Полученные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства эпоксидной системы Э-41р – Э-45 – 2 % ПАК при различных условиях отверждения

Время отверждения, ч	Твердость по маятнику, %	Адгезия к металлу, см	Ударная прочность, см	Эластичность при изгибе, мм
Отвержение при 100 °С				
1 ч	58,68	4,5	6,75	35
1 ч 20 мин	64,67	5,0	8,0	20
1 ч 40 мин	67,66	6,5	6,75	17
2 ч	58,68	9,0	8,75	11
2 ч 20 мин	51,50	13,5	14,0	10
2 ч 40 мин	62,28	16,0	14,25	9
3 ч	53,35	8,0	14,0	15
3 ч 20 мин	53,05	7,5	14,0	15
3 ч 40 мин	31,34	7,0	9,5	20
Отвержение при 110 °С				
1 ч	61,08	4,5	1,25	95
1 ч 20 мин	61,18	5,0	1,50	50
1 ч 40 мин	49,70	3,75	1,50	54
2 ч	58,89	5,5	1,75	55
2 ч 20 мин	58,68	6,0	2,25	58
2 ч 40 мин	51,50	8,0	2,5	65
3 ч	64,07	6,5	1,75	66
3 ч 20 мин	62,87	6,3	1,5	74
3 ч 40 мин	49,10	6,0	1,5	76
Отвержение при 120 °С				
1 ч	73,65	1,5	1,5	143
1 ч 20 мин	78,44	2,5	1,5	77
1 ч 40 мин	89,82	3,5	1,5	66
2 ч	64,67	4,0	1,75	69
2 ч 20 мин	64,07	4,75	1,75	71
2 ч 40 мин	68,26	7,0	2,5	64
3 ч	86,83	6,7	1,5	65
3 ч 20 мин	68,26	6,0	1,5	65
3 ч 40 мин	66,47	5,0	1,5	106

Установлены оптимальные условия отверждения разработанных композиций с точки зрения достижения наилучших свойств лакокрасочных покрытий, преимущественно используемых в судо- и машиностроении. Отверждение целесообразно проводить при 100 °С в течение 2 ч 40 мин. При данных условиях отверждения достигается оптимум исследованных физико-химических свойств разработанных эпоксидных композиций.

Как показывает анализ полученных данных исследования, ПАК выступает в роли достаточно эффективного модификатора эпоксидного олигомера, так как практически все изученные показатели разработанных композиционных покрытий улучшаются с введением модификатора.

Зависимости вышеупомянутых параметров от концентрации полиамидокислоты имеют ярко выраженный экстремальный характер. Проведенные исследования

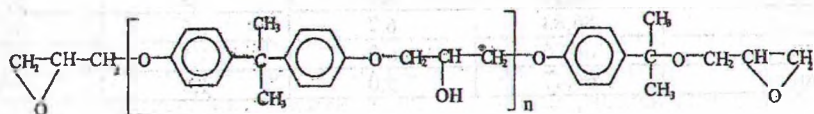
показали, что оптимум механических, адгезионных, деформационно-прочностных и защитных свойств эпоксидных композиций достигается при концентрации ПАК 1-3 %. Введение лишь 1 % данного модификатора в эпоксидную систему Э-41р – Э-45 обеспечивает увеличение адгезионной прочности покрытия в 3 раза, ударной прочности – в 11 раз, при этом твердость материала возрастает на 18 %.

Последние исследования в области водостойкости полученных образцов также дали весьма обнадеживающие результаты.

По-видимому, использование вышеуказанных трех компонентов позволяет в условиях отверждения формировать в системе Э-41р – Э-45 - ПАК сетчатую структуру, густота которой определяется количественным содержанием при заявляемом качественном составе. Известно, что значительное влияние на свойства лакокрасочных покрытий имеют процессы образования сетчатых структур, протекающие при формировании пленок [3].

Предпосылкой возможности создания сетчатой структуры полимера является химическая природа используемых соединений – наличие в молекуле полиамидокислоты функциональных карбоксильных и амидных групп обеспечивает принципиальную возможность использования данного соединения в качестве модификатора эпоксидного олигомера.

При отверждении разработанной эпоксидной композиции, содержащей полиамидокислоту в качестве модификатора, протекает ряд конкурирующих и взаимообусловленных реакций. С одной стороны, полиамидокислота может участвовать в реакции взаимодействия с эпоксидным олигомером. В присутствии полиамидокислоты эпоксидный олигомер приобретает пространственное строение, по всей видимости, за счет химического взаимодействия эпоксидной группы с амидной группой не только полиамидного олигомера, но и полиамидокислоты, также содержащей достаточное количество подвижных атомов водорода для протекания вышеуказанной реакции. Кроме того, полиамидокислота может выступать в роли отвердителя кислотного типа: имеющиеся в ее макромолекулах карбоксильные группы, взаимодействуя с гидроксильными группами эпоксидного олигомера, по всей видимости, образуют сложнэфирные связи. С другой стороны - в условиях отверждения, которое в случае эпоксидной системы Э-41р – Э-45 — ПАК осуществляется при повышенных температурах, возможно, протекает реакция частичного перехода ПАК в полиимид с образованием пятичленных имидных циклов и выделением воды. Общеизвестно, что присутствие в олигомере небольших количеств воды (0,1- 1,0 %) ускоряет реакцию отверждения.



В свою очередь, эпоксидная смола в данном случае может выступать в роли стабилизатора полиамидокислоты, особенностью которой является ее самопроизвольная деструкция, обусловленная обратимым характером процесса ее синтеза, приводящая к уменьшению молекулярной массы. Склонность полиамидокислот к разложению обусловлена особенностями строения о-карбоксиамидной группы. Карбоксильная группа в о-положении к амидной связи ускоряет на много порядков распад этой связи из-за склонности к замыканию ангидридного цикла, который в присутствии влаги гидролизует до кислоты. Поэтому особое значение приобретает реакция стабилизации полиамидо кислоты эпоксидным олигомером, стабилизирующее действие которой на полиамидокислоту происходит, по всей видимости, за счет реакции взаимодействия эпоксидных групп с амидными группам модификатора.

Эти процессы в совокупности приводят к изменению химической структуры эпоксидной системы, а соответственно, и к изменению механических и адгезионных свойств образующегося полимерного покрытия.

На этом основании можно заключить, что формирование сетчатой структуры в данном случае может, вероятно, происходить более эффективно, чем в композициях Э41р – Э-45.

Таким образом, форполимер полиимида является эффективным модификатором эпоксидного олигомера, облегчает процесс отверждения и в то же время улучшает механические, адгезионные, защитные и деформационно-прочностные свойства эпоксидных лакокрасочных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ли Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам / Х. Ли, К. Невилл. М.: Энергия, 1973. 416 с.
2. Купцис А.М. Современные лакокрасочные покрытия в приборостроении / А.М. Купцис, М.А. Басенко, А.Л. Даниман. Л.: ЛДНТП, 1976. 20 с.
3. Карякина М. И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1977. 240 с.

УДК 678.4.033.3

А.С. Осипов, С.В. Усачев, Н.Б. Танцова

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЦЕПТУРНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА СВОЙСТВА СМЕСЕЙ И РЕЗИН ИЗ КОМБИНАЦИЙ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА С 1,4-ЦИС-ПОЛИБУТАДИЕНОМ

Исследована возможность изменения в желаемом направлении двух параметров структуры-соотношения объемов каучуков, образующихся в полимерной системе матрицу и дисперсную фазу, и соотношения этих полимерных компонентов по модулю на примере широкоприменяемых в производстве каучуков НК и СКД. Показано, что путем направленного снижения модуля частиц дисперсной фазы, образуемой каучуком СКД, за счет введения последнего в композицию после перемешивания НК с техническим углеродом в одно-, двух- и трехстадийных режимах смешения удастся значительно повысить динамическую выносливость резин.

В последнее время возрос интерес к использованию натурального каучука в составе шинных резиновых смесей. Это объясняется с одной стороны высоким комплексом физико-механических свойств резин на его основе, а с другой, экологическими обстоятельствами. Натуральный каучук (НК) является в настоящее время единственным возобновляемым природой эластомером, что не приводит к ухудшению экологической ситуации, которое, как правило, имеет место при синтетическом способе создания каучуков. Кроме того, всё явственнее приходит осознание исчерпаемости нефтяных ресурсов и других источников сырья.

Применение комбинаций натурального каучука с синтетическими позволит во многом решить существующие проблемы. Согласно общепринятым представлениям, применение комбинаций эластомеров позволяет создать резины, превосходящие по физико-механическим характеристикам резины на основе отдельных каучуков [1]. Большой интерес, в частности, представляет комбинация натурального каучука с синтетическим 1,4-цис-полибутадиеном (СКД). В настоящее время использование подобных комбинаций каучуков зиждется на практическом опыте без достаточного учёта влияния параметров фазовой структуры на свойства резин. Для теоретического обоснования использования предполагаемых комбинаций необходимо дальнейшее