

УДК 541.64:547.6.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВ ПОЛИЭПОКСИДОВ ОЛИГО-1,3-ДИГИДРОКСИФЕНИЛЕНА

Э.Т.Асланова, Б.А.Мамедов

*Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана
AZ 5004 Сумгайыт, ул С. Вургуна, 124; e-mail:ipoma@science.az*

Исследованы закономерности синтеза и свойства полиэпоксидов олиго-1,3-дигидроксифенилена (ОДГФ). Полиэпоксиды ОДГФ получены дегидрохлорированием продуктов взаимодействия ОДГФ с эпихлоргидрином. Они по клеящей способности находятся на уровне фенолформальдегидных смол и образуют высококачественные покрытия на металлах и стекле с достаточно хорошими физико-механическими показателями.

Ключевые слова: олигодигидроксифенилен, пропилхлоргидриновые эфиры, полиэпоксиды.

Реакция взаимодействия фенольных гидроксильных групп с оксирановым кольцом эпоксидных соединений лежит в основе синтеза термореактивных полиэпоксидов и эпоксиолигофенольных блок-сополимеров [1-3]. Полученные при этом полимерные материалы обладают высокими прочностными и адгезионными свойст-

вами, диэлектрическими показателями, термостойкостью и находят широкое применение в электротехнике и микроэлектронике [4-6].

В связи с этим настоящая работа была посвящена изучению закономерностей синтеза и свойств полиэпоксидов олиго-1,3-дигидроксифенилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Олиго-1,3-дигидроксифенилен (1,3-ОДГФ) и его пропилхлоргидриновые эфиры были получены по методике [7].

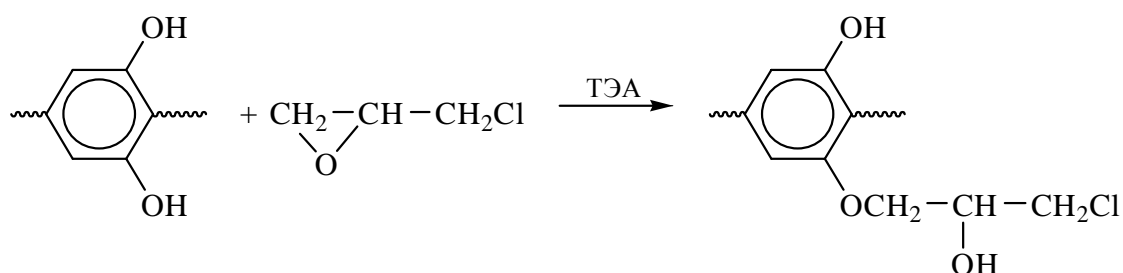
Получение глицидилового эфира 1,3-ОДГФ осуществляли путем дегидрирования 3-хлор-2-оксипропилового эфира 1,3-ОДГФ. 12-15г эфира ОДГФ растворяли в 0.25 л бутанола и добавляли 40 мл 40%-ного водного раствора NaOH при 343÷353К

в течение 2 часов. После завершения реакции дегидрохлорирования реакционную смесь нейтрализовывали пропусканьем через нее углекислого газа. Далее отгоняли растворитель, полученный продукт промывали горячей дистиллированной водой от солей и сушили в вакуумном шкафу (10^{-1} мм.рт.ст.) при 373÷383К до постоянной массы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате реакции взаимодействия эпихлоргидрина с 1,3-ОДГФ ($\bar{M}_w=890$, $\bar{M}_n=560$, содержание гидроксильных групп – 30.3%) в присутствии

ТЭА ранее нами были синтезированы пропилхлоргидриновые эфиры олиго-1,3-дигидроксифенилена (1,3-ОДГФ) по следующей схеме:



Полученные пропилхлоргидриновые эфиры ОДГФ – порошки коричневого цвета, хорошо растворимые в ацетоне, ДМФА, ТГФ, дихлорэтаноле. Их растворимость в хлоруглеводородах увеличивается с ростом в их составе

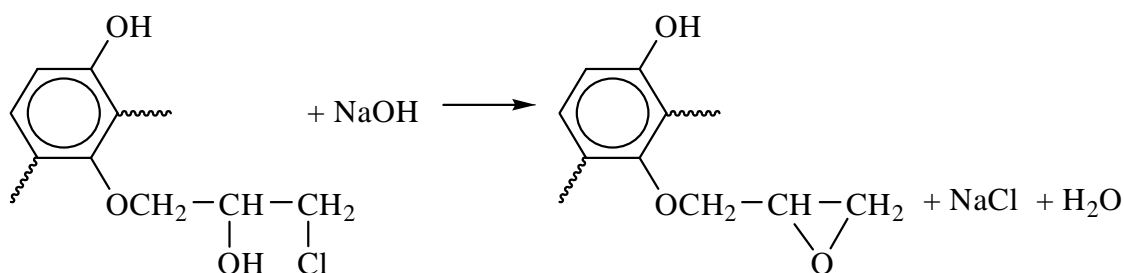
пропилхлоргидриновых групп. На уменьшение в составе полученных эфиров дигидроксифениленовых звеньев указывает снижение и потеря растворимости в водно-щелочных растворах.

Табл. 1. Составы и некоторые характеристики пропилхлоргидриновых эфиров ОДГФ

№ п.п.	Степень прев., %	Пропилхлор. гидр. групп., %	Элементный состав			\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$T_{\text{меч}}, \text{K}$
			С	Н	Cl				
1.	0	0	66.10	4.11	0	890	560	1.59	393
2.	20.3	15.5	64.61	4.09	5.87	1010	650	1.55	385
3.	31.4	21.9	62.21	4.16	8.32	1100	690	1.59	381
4.	44.7	28.8	60.80	4.30	10.95	1190	740	1.61	375
5.	59.2	35.3	59.50	4.44	13.40	1290	780	1.65	368

Дегидрохлорирование пропилхлоргидриновых эфиров 1,3-ОДГФ производилось обработкой их раствора в

бутаноле 40%-ным водным раствором NaOH по следующей схеме:



Для выяснения оптимального режима дегидрохлорирования опыты проводились с пропилхлоргидриновым эфиром 1,3-ОДГФ с содержанием пропилхлоргидриновых групп 35.3%. Результаты исследований приведены в табл.2. Видно, что оптимальный режим

проведения реакции дегидрохлорирования пропилхлоргидриновых эфиров 1,3-ОДГФ следующий: мольное соотношение эф.ОДГФ: NaOH=0.9; [эф. ОДГФ]₀=1.0 моль/л; [NaOH]₀=5.0 моль/л; T=353K; τ=3 часа; (τ ввода р-ра NaOH=2 часа).

Табл. 2. Эпоксидирование пропилхлоргидриновых эфиров 1,3-ОДГФ в бутаноле водным раствором NaOH. $[\text{Пропилхлоргидриновый эфир } 1,3\text{-ОДГФ}]_0 = 1.0$ моль/л. $[\text{NaOH}]_0 = 5.0$ моль/л.

№	[Эф. ОДГФ] ₀ : : [NaOH] ₀ , моль	Продолжительность, час		Т, К	Эпок. группы, %	Содерж. хлора, %	Превращ. Пропил- хлоргидр. групп, %
		Добавки NaOH	Общая				
1	1.0	0.5	3	353	10.3	5.77	59.5
2	1.0	1.0	3	353	11.2	4.89	65.4
3	1.0	1.5	3	353	12.6	3.92	72.3
4	1.0	2.0	3	353	14.1	2.91	80.0
5	1.0	3.0	3	353	14.5	2.61	82.1
6	1.0	2.0	3	358	12.3	2.35	82.4
7	1.0	2.0	3	348	12.8	3.89	73.1
8	1.0	2.0	3	343	11.4	4.91	65.8
9	0.90	2.0	3	353	14.7	2.47	83.1
10	0	2.0	3	353	11.8	2.25	83.2

Синтезированные полиэпоксиды 1,3-ОДГФ являются коричневыми продуктами, растворимыми в диоксане, ацетоне, ТГФ, ДМФ и других полярных органических растворителях. В зависимости от условий проведения дегидрохлорирования эпоксидное число полиэпоксидов меняется в интервале 10.3÷14.7%, а степень превращения пропилхлоргидриновых эфиров – в интервале 59.5÷83.2%, т.е. некоторая часть пропилхлоргидриновых групп остается в составе полиэпоксидов 1,3-ОДГФ. ИК-спектры полиэпоксидов 1,3-ОДГФ отличаются от таковых для пропилхлоргидриновых эфиров лишь

появлением новой полосы поглощения при 910 см⁻¹, характерной для эпоксидного кольца, и снижением относительной интенсивности полосы поглощения C – Cl-связей при 720 см⁻¹. Олиго-1,3-дигидрокси-фенилены, благодаря жесткому макромолекулярному каркасу, образуют очень хрупкие покрытия на металлах и стекле. Однако после введения в состав 1,3-ОДГФ пластифицирующих глицидиловых фрагментов они приобретают способность образовывать блестящие и гладкие покрытия на металлах и стекле. Покрытия, полученные из полиэпоксидов 1,3-ОДГФ характеризуются достаточно хорошими физико-механическими показателями(табл.3).

Табл. 3. Некоторые физико-механические показатели покрытий на основе полиэпоксидов 1,3- ОДГФ, содержание эпоксидных групп, %: 11.2 (1), 12.6 (2) и 14.5 (3)

№	Твердость по МЭ-3	Адгезия, %	Гибкость по ШГ, мм	Адгезионная прочность, кгс/см ²
1	0.83	86	3	42
2	0.80	91	1	47
3	0.78	94	1	50

Видно, что глицидиловые эфиры 1,3-ОДГФ имеют высокую относительную твердость (до 0.83) и адгезию (86÷94%). По клеящей способности они

находятся на уровне фенолформальдегидных смол. Прочность на разрыв шва, склеенного этими эфирами, достигает 42÷50 кгс/см².

С ростом содержания глицидиловых заместителей в составе 1,3-ОДГФ адгезионные свойства и гибкость покрытий улучшаются, но несколько снижается твердость образцов. Прежде чем приступить к определению эксплуатационных характеристик полиэпоксидов 1,3-ОДГФ, мы исследовали их способность к структурированию в присутствии различных отвердителей. Результаты этих исследований приведены в табл. 4.

Из табл. 4. видно, что полиэпоксиды 1,3-ОДГФ способны структурироваться ангидридами органических кислот и аминами. Степень отверждения полиэпоксидов 1,3-ОДГФ высока и достигает 98%. Как и следовало ожидать, максимальная степень отверждения полиэпоксидов 1,3-ОДГФ достигается при различных количествах отвердителя, а также зависит от количества эпоксидных

групп полиэпоксидов. В данном конкретном случае оптимальное количество п-фенилендиамина, малеинового и фталевого ангидридов равняется 15, 7.5 и 10÷15%, соответственно. Композиции, полученные при таких соотношениях компонентов, после отверждения приобретают высокую твердость и теплостойкость. Максимальная теплостойкость по Вика характерна для композиций на основе полиэпоксидов ОДГФ и малеинового ангидрида, а более высокую твердость проявляют композиции полиэпоксидов ОДГФ и фталевого ангидрида.

Полиэпоксиды 1,3-ОДГФ без ускорителей отверждаются не полностью. В качестве ускорителя этого процесса эффективны соединения основного характера (триэтиламин, триэтаноламин, диметилформамид и КОН), однако наилучшие результаты по отверждению фиксированы в присутствии КОН.

Табл. 4. Некоторые характеристики отвержденных полиэпоксидов 1,3-ОДГФ. (Режим отверждения: при 353 К – 3 ч, при 373 К – 2 ч, при 423 К – 1.5 ч и при 473 К – 0.5 ч. Ускоритель: КОН (1-4, 8-15) – 1.5%; ДМФА (5-7), %: 1.0 (5), 1.5 (6), 2.0 (7))

№	Отвердители, % от массы			Степень отверждения, %	Теплостойкость по Вика, К	Твердость по Бринеллю, кг/мм ²
	МА	ФА	п-ФДА			
1	5	–	–	90	483	16
2	7.5	–	–	98	493	22
3	10	–	–	87	478	20
4	15	–	–	82	453	18
5	–	5	–	86	423	17
6	–	5	–	90	433	17
7	–	5	–	87	413	20
8	–	5	–	93	448	19
9	–	10	–	98	458	23
10	–	15	–	98	463	24
11	–	20	–	95	433	20
12	–	–	5	93	428	15
13	–	–	10	95	413	18
14	–	–	15	97	403	16
15	–	–	20	86	393	14

ЛИТЕРАТУРА

1. Чеботарева Е.Г., Огрель Л.Ю. Современные тенденции модификации эпоксидных полимеров. // Фундаментальные исследования. М.:

- Академия естествознания. 2008. № 4. С.102–104.
Чеботарева Е.Г., Огрел Л.Уи. Современние тенденции модификации эпоксицикл полимеров. // Фундаментальные исследования. М.: Академия естествознания. 2008. № 4. С. 102–104.
2. Еселев А.Д. Использование нанодобавок при получении эпоксидных композиций для покрытий полов // Лакокрасочная промышленность. М. 2009. т.№ 10. С.18-20, 22-24.
Еселев А.Д. Использование нанодобавок при получении эпоксицикл композиций для покрытий полов.// Лакокрасочная промышленность. М. 2009. № 10. С.18-20, 22-24.
3. Батог А.Е., Савенко Т.В., Петко И.П. Алифатические, ациклические эпоксициды: синтез и свойства полимерных и композиционных материалов на их основе. Производство и переработка пластмасс. М.: НИИТЭХИМ. 1991. 53 с.
 Батог А.Е., Савенко Т.В., Петко И.П. Алифатические, ациклические эпоксициды: синтез и свойства полимерных и композиционных материалов на их основе. Производство и переработка пластмасс. М.: НИИТЭХИМ. 1991. 53 с.
4. Бобылев В.А. Специальные эпоксидные смолы для клеев и герметиков. // Клеи, герметики, технологии. 2005. №5. С.8-11.
Бобылев В.А. Специальные эпоксидные смолы для клеев и герметиков. // Клеи, герметики, технологии. 2005. №5. С.8-11.
5. Еселев А.Д., Бобылев В.А. Эпоксидные смолы: вчера, сегодня, завтра. // Лакокрасочная промышленность. 2009. №9. С. 12-16.
Еселев А.Д., Бобылев В.А. Эпоксидные смолы: вчера, сегодня, завтра. // Лакокрасочная промышленность. 2009. №9. С. 12-16.
6. Бобылев В.А., Иванов А.В. Еселев А.Д. Эпоксидные пленкообразователи для полимерных покрытий полов.// Лакокрасочная промышленность. 2008. №3. С. 8-15.
Бобылев В.А., Иванов А.В. Еселев А.Д. Эпоксидные пленкообразователи для полимерных покрытий полов.// Лакокрасочная промышленность. 2008. №3. С. 8-15.
7. Mamedov B.A., Aslanova E.T., Alekperov N.A. Investigation of Regularities and Products of Oxidative Polycondensation of 1,3-Benzenediol. //«Iranian Polymer Journal». 2005. №5. P.401-410.

OLİQO-1,3-DİHİDROKSİFENİLENİN POLİEPOKSİDLƏRİNİN ALINMA QANUNAUĞUNLUQLARININ VƏ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

E.T.Aslanova, B.Ə.Məmmədov

Oliqo-1,3-dihidroksifenilenin (ODHF) poliepoksidlərinin sintezinin qanunauyğunluqları və xassələri tədqiq edilmişdir. ODHF-nin epixlorhidrinlə qarşılıqlı təsirindən alınan məhsulların dehidroxlorlaşdırılmasından ODHF-nin poliepoksidləri alınmışdır. Onlar yapışqanlıq qabiliyyətinə görə fenolformaldehid qatranları ilə eyni səviyyədədir, həm metal, həm də şüşə lövhələr üzərində kifayət qədər yaxşı fiziki-mexaniki göstəricilərlə xarakterizə olunan yüksək keyfiyyətli örtüklər əmələ gətirirlər.

Açar sözlər: *oliodihidroksifenilen, propilxlorhidrin efirləri, poliepoksidlər.*

RESEARCH INTO REGULARITIES OF OBTAINING AND PROPERTIES OF POLYEPOXIDES OF OLIGO-1,3-DIHYDROXYPHENYLENE

E.T.Aslanova, B.A.Mamedov

Regularities of synthesis and properties of polyepoxides of oligo-1,3-dihydroxyphenylene (ODHP) have been examined. Polyepoxides of ODHP have been obtained by means of dehydrochlorination of interaction products of ODHP with epichlorohydrin. By their adhesive capacity they are at a level of phenol formaldehyde resins to form highly qualitative coatings on metals and glass with sufficiently effective physical-mechanical indices.

Keywords: *oligodihydroxyphenylene, propyl chlorohydrin ethers, polyepoxides.*

Поступила в редакцию 24.02.2014.