

На правах рукописи

Гарипова Лейсан Руслановна



**ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ЭПОКСИАМИННЫХ СИСТЕМ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань - 2007

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет» (ГОУ ВПО «КГТУ»)

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Дебердеев Рустам Якубович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Стоянов Олег Владиславович
кандидат технических наук
Андрианова Кристина Андреевна

Ведущая организация: Институт химической физики РАН, г. Москва

Защита состоится 28 марта 2007 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ГОУ ВПО «КГТУ» по адресу: 420015, г.Казань, К. Маркса, 68, (зал заседаний Ученого совета).

Автореферат разослан "22" февраля 2007 г.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке КГТУ.

Электронная версия автореферата размещена на официальном сайте КГТУ
22 февраля 2007г. Режим доступа <http://www.kstu.ru>

Ученый секретарь
диссертационного совета

Черезова

Черезова Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы: Сетчатые эпоксидные полимеры и композиционные материалы на их основе, получаемые путем отверждения олигомерных систем, нашли широкое применение благодаря хорошему сочетанию высоких технологических и технических показателей. Химическая модификация, основанная на варьировании строения полимерных матриц при введении реакционноспособных модификаторов или при выборе того или иного отвердителя, является основным способом изменения технологических и эксплуатационных свойств эпоксидных систем. Однако при отверждении без подвода тепла эпоксидных систем возникает группа проблем, связанных с ростом вязкости, переходом в стеклообразное состояние при относительно низких степенях конверсии и комплексное воздействие этих проблем, приводящих к дефектной топологии полимерных сеток. А в результате модификации в процессе отверждения протекают параллельные конкурирующие реакции между функциональными группами основного олигомера, модификатора и отвердителя, что отражается как на структуре полимера, так и на его свойствах. В связи с этим возникает необходимость изучения кинетических особенностей процесса отверждения модифицированных эпоксидных композиций, особенно в тех случаях, когда композиция содержит функциональные группы разных типов и реакционноспособности. Поэтому изучение влияния реакционной способности функциональных групп на процессы отверждения является актуальной задачей.

Целью работы является - изучение влияния строения модификаторов на реакционную способность эпоксидного кольца.

- исследование закономерностей протекания конкурирующих реакций при использовании циклокарбонатсодержащих модификаторов
- оценка влияния модификаторов различной реакционной способности на процесс отверждения композиций.

Научная новизна:

- на модельных соединениях изучена связь структуры монофункциональных эпоксидных соединений с реакционной способностью эпоксигрупп в отсутствие растворителей и без перемешивания. Методами квантовой химии найден характер влияния строения моноэпоксидных соединений на распределение электронных плотностей и длин связи эпоксидного кольца. Показана зависимость реакционной способности эпоксидного кольца от величины частичного заряда на электроположительном атоме углерода эпоксидного кольца.

- с использованием модельных соединений выявлены кинетические закономерности протекания конкурирующих реакций отверждения эпоксидных композиций, содержащих циклокарбонатсодержащие модификаторы.

- показано, что в процессе отверждения модифицированных эпоксидных систем причиной автоторможения является как переход системы в стеклообразное состояние, так и нарушение заданной стехиометрии между функциональными группами вследствие изменения их реакционной способности за счет конкурирующих реакций.

Практическая значимость работы.

Полученные закономерности нашли применение в разработке эпоксиаминных композиций для изготовления наливных бесшовных полов, которые были использованы на АБК ОАО «КАМАЗ».

Апробация работы: Результаты работы обсуждались на: X, XI Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2003; Яльчик, 2004), 3-ей и 4-ой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2004» и «Наука о полимерах 21-му веку» (Москва, 2004; Москва, 2007), Международной научно-технической конференции «Современные проблемы технической химии» (Казань, 2004), 11-ой международной конференции студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка ВМС» (Казань, 2005), 9-ой международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры 2005» (Одесса-2005), Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Лакокрасочные материалы и покрытия. Современное состояние и тенденции развития» (Казань, 2006).

Публикации: По материалам диссертации имеется 17 публикаций, в том числе 7 статей, 10 тезисов докладов на конференциях.

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и приложения. Работа изложена на страницах и содержит 25 рисунков, 16 таблиц и библиографию из ссылок. Автор выражает глубокую благодарность доктору химических наук Иржаку В.И. за помощь в планировании, выполнении, и обсуждении работы.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве основных объектов исследования были выбраны следующие соединения: моноэпоксидные соединения – эпихлоргидрин (ЭХГ), глицидол (Гл), фенолглицидиловый эфир (ФГЭ), глицидилметакрилат (ГМА), глицидоксипропилтриметоксисилан (ГЭПС), эпоксидиановый олигомер ЭД-20 и модификаторы, различающиеся по строению функциональных групп: эпоксидсодержащие (бутилглицидиловый эфир (БГЭ), глицидилацетат (ГА), Лапроксид 301Б, Оксилин-6, ПЭФ-3А) и циклокарбонатсодержащие (пропиленкарбонат (ПК), Лапролат 301Г, Лапролат 630, Лапролат 803). В качестве основного отвердителя был использован диэтилентриамин (ДЭТА), а также моноамины: n-гексиламин (n-ГА) и дибутиламин (дБА).

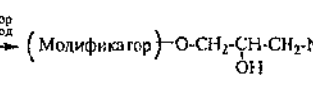
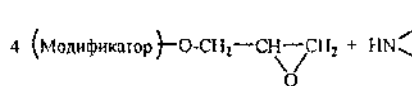
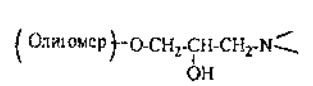
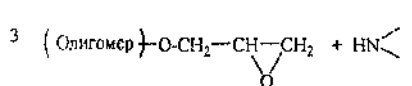
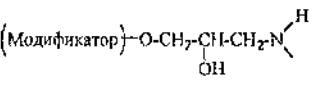
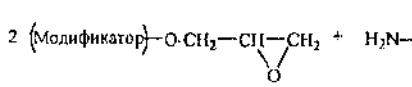
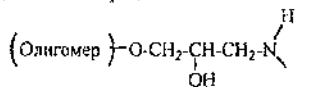
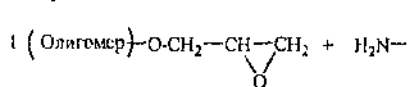
В работе использованы следующие методы исследования: ИК-спектроскопия, стандартные методы физико-механических испытаний.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

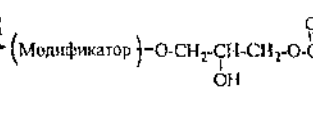
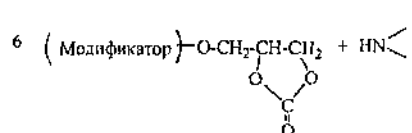
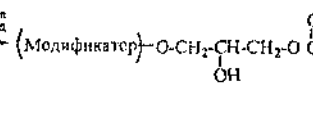
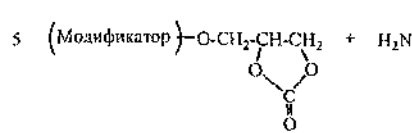
В процессах отверждения модифицированных эпоксиаминных систем в условиях без подвода тепла существенную роль в образовании полимерной матрицы играет соотношение скоростей конкурирующих реакций отверждения. При введении в состав композиции функциональных групп с различной реакционной способностью в самом начале процесса отверждения протекают следующие

параллельные реакции конденсации (соконденсации):

- в случае введения модификаторов с эпоксидными группами и при отверждении полиаминами основными реакциями отверждения являются 1-4.



- в случае введения циклокарбонатсодержащих модификаторов наряду с реакциями 1 и 3 появляются реакции 5 и 6:



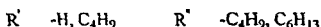
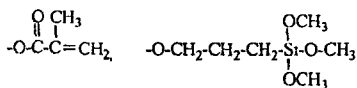
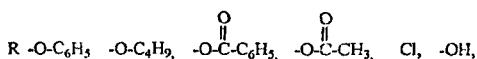
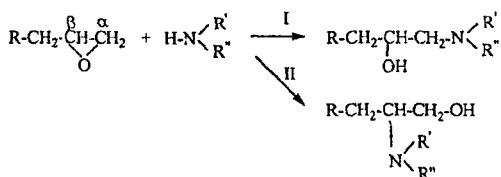
Видно, что во всех случаях использования активных модификаторов можно описывать процессы отверждения соотношениями констант четырех параллельных реакций: $k_{\text{перв}}^{\text{осн}}$, $k_{\text{перв}}^{\text{мод}}$, $k_{\text{втор}}^{\text{осн}}$, $k_{\text{втор}}^{\text{мод}}$. При протекании реакций соконденсации возникает необходимость изучения взаимовлияния элементарных реакций друг на друга, особенно в тех случаях, когда в реакционной смеси в результате протекания реакции возникают молекулы иного строения. Например, в случае использования циклокарбонатов в реакционной смеси образуются урефаны и они могут изменять значения констант $k_{\text{перв}}^{\text{осн}}$ и $k_{\text{перв}}^{\text{мод}}$. Поэтому изучение реакции соконденсации на модельных соединениях является актуальным для интерпретации результатов исследования процесса отверждения модифицированных эпоксиаминных композиций.

Вследствие того, что трудно определить расход функциональных групп при использовании эпоксидсодержащего модификатора и основного олигомера отдельно в процессе отверждения доступными экспериментальными методами, конкурирующие реакции в этом случае изучались сравнением кажущихся констант

взаимодействия моноэпоксидных соединений, моделирующих реальные модификаторы, с моноаминами в массе при отсутствии перемешивания. В случае использования циклокарбонатсодержащих модификаторов конкурирующие реакции отверждения были изучены при одновременной регистрации расхода функциональных групп в процессе отверждения.

Изучение реакционной способности моноэпоксидных соединений

В настоящее время имеются разнообразные эпоксидсодержащие соединения, которые используются в эпоксиаминных композициях. Они имеют различное



строение, которое влияет на реакционную способность эпоксигрупп при отверждении аминными соединениями. В литературе мало уделено внимание таким исследованиям, хотя ассортимент эпоксидсодержащих соединений очень широк. Кроме того, константы реакции отверждения в основном определялись в среде растворителей, тогда как при отверждении в массе следует ожидать другие закономерности, поэтому представляет интерес изучение влияния строения моноэпоксидов на реакционную способность эпоксидного кольца при взаимодействии с первичными и вторичными моноаминами в отсутствие растворителей.

Выбор метода ИК-спектроскопии для исследования обоснован тем, что он является наиболее информативным и широко применяемым. ИК-спектры в процессе взаимодействия регистрировали на инфракрасном спектрофотометре "Specord 75 IR" в области 4000-400 см⁻¹. Исходные модельные эпоксидные соединения и амины очищали перегонкой.

На рис. 1 представлены кинетические кривые взаимодействия БГЭ с н-ГА при различных температурах. Установлено, что в этих условиях взаимодействие эпоксидных и аминогрупп описывается уравнением второго порядка. Определенные константы представлены в таблице 1.

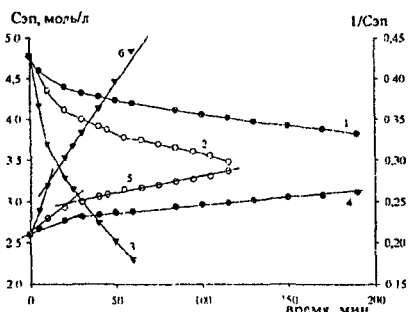


Рис. 1. Кинетические кривые взаимодействия БГЭ с н-ГА (1,2,3) и их анаморфозы (4,5,6) при температуре 20°C (1,4), 40°C (2,5), 60°C (3,6)

При таких условиях проведения реакций наблюдается сильное влияние строения модельных соединений на реакционную способность эпоксидных групп. При комнатной температуре большей реакционной способностью с первичными

аминами обладают ЭХГ, Гл, наименьшей ГМА, БГЭ и ГЭПС.

Таблица 1. Константы реакции взаимодействия модельных соединений, определенные в массе без перемешивания при различных температурах.

Модельное соединение	Амин	Температура, °С	$k \cdot 10^{-5}$, л/(моль·с)
ФГЭ	н-ГА	20	3,73
		40	4,56
		60	10,34
БГЭ	н-ГА	20	1,59
		40	2,77
		60	9,42
ГА	н-ГА	20	3,2
		40	4,47
		60	8,99
ГМА	н-ГА	20	0,89
		40	5,77
		60	23,5
ЭХГ	н-ГА	20	21,23
		40	39,73
		60	118,71
ГЭПС	н-ГА	20	2,61
		40	7,81
		60	45,95
Гл	н-ГА	20	17,5
		40	21,6
		60	275
ФГЭ	дБА	20	1,99
		40	4,86
		60	16,2
БГЭ	дБА	20	0,7
		40	2,42
		60	8,81

Таким образом, проведенные кинетические исследования показали, реакционная способность эпоксидных групп активных модификаторов при проведении взаимодействия в массе существенно зависит от строения. Сравнивая константы взаимодействия моноэпоксидных соединений с первичными и вторичными аминами, можно сделать вывод о том, что при введении модификаторов типа БГЭ на ранних стадиях отверждения будет происходить взаимодействие основного олигомера с молекулами отвердителя, а в случае остальных модификаторов на первых стадиях отверждения преимущественно будет происходить взаимодействие функциональных групп модификатора с молекулами отвердителя.

Для выяснения причины влияния строения модельных соединений на реакционную

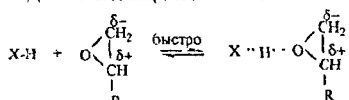
способность эпоксидной группы были проведены квантово-химические расчеты молекул моноэпоксидных соединений с использованием гибридного метода функционала плотности B3LYP (Beckes Three Parameter Hybrid Method Using the Lyp Correlation Functional) и эмпирического базиса 6-31G(d).

Изменение структуры моноэпоксидных соединений приводит к изменению количества частичных зарядов на атомах О и С эпоксидного кольца. Причем, атомы углерода эпоксидного кольца имеют противоположные частичные заряды: C_α – отрицательный, а C_β – положительный.

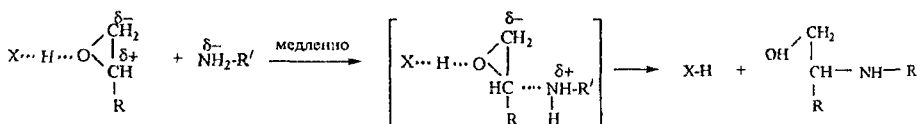
На рис. 2 представлена зависимость логарифмов констант скорости реакции от частичного заряда на атоме C_β эпоксидного кольца. Реакционная способность моноэпоксидов растет с увеличением положительного частичного заряда на атоме C_β .

Полученные данные хорошо согласуются с механизмом взаимодействия эпоксидных групп с аминами, предложенным Н.Н. Лебедевым и М.М. Смирновой.

Взаимодействие происходит по механизму, состоящий из двух бимолекулярных стадий. В первом из них первичным актом является активирование протонодонором эпоксидного кольца по схеме:



Однако более существенную роль играет частичный положительный заряд на атоме C_β , который ускоряет протекание лимитирующей стадии взаимодействия, заключающегося в атаке атома C_β нуклеофильным реагентом – молекулой свободного амина по схеме:



Выполненные квантово-химические расчеты моноэпоксидных соединений и предположенный механизм реакции достаточно однозначно указывают направление раскрытия эпоксидного кольца. Это направление II с образованием первичных спиртов, так как нуклеофильное присоединение атома азота, имеющего отрицательный частичный заряд, преимущественно должен идти по атому C_β , имеющего положительный частичный заряд. Можно предположить, что направление раскрытия эпоксидного кольца зависит от двух факторов: стерического фактора, способствующего образованию вторичных спиртов и величины положительного частичного заряда на атоме C_β , способствующего образованию первичных спиртов. Вероятно, что при взаимодействии моноэпоксидов с моноаминами преимущественно протекает образование первичных спиртов, а при отверждении эпоксидных олигомеров более важным становится стерический фактор.

Кинетика конкурирующих реакций функциональных групп с аминогруппами

Кинетические исследования взаимодействия смесей различного состава эпоксид- и циклокарбонатсодержащих модельных соединений с н-ГА при различных температурах были проведены методом ИК-спектроскопии. Реакционную массу помещали между полиэтиленовыми пленками толщиной 10 мкм. Одновременно регистрировалось изменение интенсивности полос поглощения в области 910 см^{-1} , характерной для эпоксидных групп, и в области 1820 см^{-1} для циклокарбонатных групп

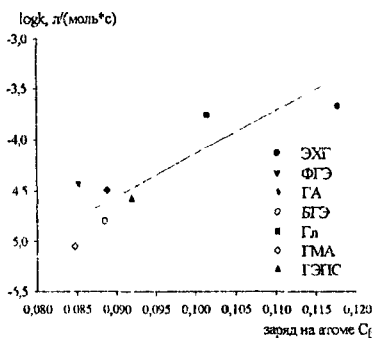


Рис 2 Зависимость логарифма константы скорости при температуре 20°C от частичного заряда на атоме C_β эпоксидного кольца

На рис. 3 представлены кинетические кривые взаимодействия ФГЭ с н-ГА в смеси ФГЭ+ПК (50:50 мас.%) при соотношении функциональных групп эпоксид : первичный амин = 2:1 и циклокарбонат : первичный амин = 1:1 в массе при различных температурах и отсутствия перемешивания. При этом второй порядок реакции сохраняется (рис.4). Значения констант реакции второго порядка приведены в табл. 2, которые хорошо согласуются с Аррениусовой зависимостью (рис. 7).

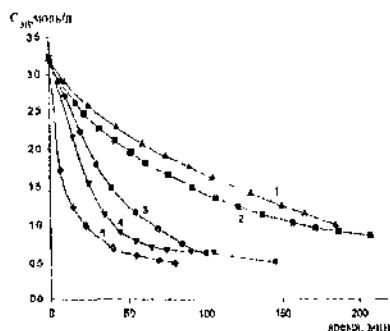


Рис 3 Кинетические кривые взаимодействия ФГЭ с н-ГА в смеси с ПК (50:50 мас. %) и при температурах 20(1), 30(2), 40(3), 50(4) и 60°C(5)

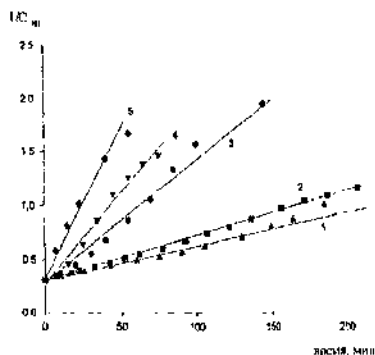


Рис 4 Анаморфозы для реакции ФГЭ с н-ГА в смеси с ПК (50:50 мас. %) и при температурах 20(1), 30(2), 40(3), 50(4) и 60(5) °С

Взаимодействие ПК с н-ГА при этих условиях протекает значительно сложнее. На рис. 5 представлены кинетические кривые, а на рис. 6 анаморфозы этого взаимодействия при разных температурах. Анаморфозы в координатах третьего порядка, который характерен при взаимодействии циклокарбонатов с аминами,

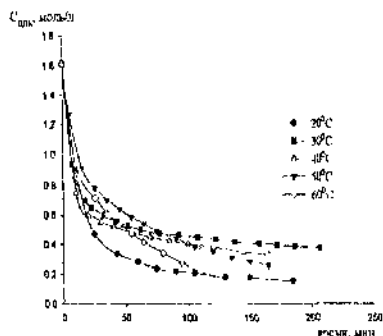


Рис 5 Кинетические кривые для реакции ФГЭ с н-ГА в смеси с ПК (50:50 мас. %) и при температурах 20, 30, 40, 50 и 60°C

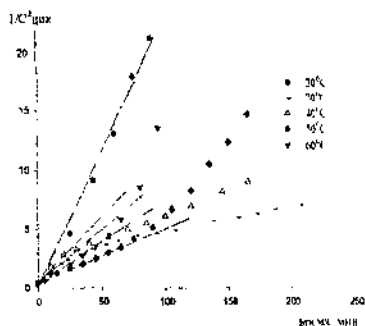


Рис 6 Анаморфозы для реакции ФГЭ с н-ГА в смеси с ПК (50:50 мас. %) и при температурах 20, 30, 40, 50 и 60 °С.

имеют нелинейный характер. Такое anomальное протекание реакции ПК с н-ГА, вероятно, объясняется условиями конкуренции двух реакций, когда реакция ФГЭ с н-ГА приводит к быстрому переводу первичных аминогрупп во вторичные на начальных стадиях. Вследствие этого происходит нарушение эквимольного соотношения между ПК и н-ГА. С повышением температуры реакции скорость реакции ФГЭ с н-ГА увеличивается, нарушение соотношения наступает быстрее и поэтому наблюдается кажущееся уменьшение скорости реакции с повышением температуры (рис. 5). Такой

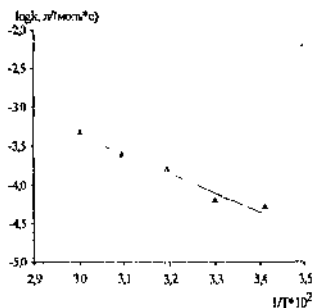


Рис.7 Зависимость констант реакции ФГЭ с н-ГА в смеси с ПК (50:50 мас %) от температуры реакции

Таблица 2. Значения констант скоростей для реакции компонентов смеси ФГЭ+ПК с н-ГА

Исходные реагенты			Температура, °С	k · 10 ⁻⁴ , л/моль·с ⁻¹
Основной компонент	Амин	Соотношение		
ФГЭ	н-ГА	50:50	20	0,526
			30	0,641
			40	1,610
			50	2,440
			60	4,710
ФГЭ	н-ГА	70:30	20	0,985
			40	1,510
			60	4,914
ПК	н-ГА	50:50	20	-
			30	-
			40	-
			50	-
ПК	ГА	70:30	20	-
			40	-
			60	-

же эффект наблюдается и при взаимодействии н-ГА со смесью ФГЭ + ПК при соотношении 70:30 мас. %.

Таким образом, проведенные кинетические исследования на модельных соединениях химических реакций отверждения, протекающих в композициях, содержащих активные модификаторы, позволили ограничить круг элементарных реакций отверждения, возможных при отсутствии подвода тепла и определить их константы реакции в массе.

Изучение влияния монооксидных соединений на процесс отверждения эпоксиаминных композиций

Оксидные соединения различного строения находят широкое применение в эпоксиаминных композициях холодного отверждения, как в качестве разбавителей, так и в качестве модификаторов. Введение в состав эпоксиаминных композиций компонентов с активными функциональными группами приводит к некоторому изменению в протекании химических реакций отверждения.

При использовании активных модификаторов различной реакционной способности появляется возможность регулирования скорости отверждения, что

требуется при решении ряда технических задач. Поэтому было изучено влияние различных модификаторов на процесс химического отверждения эпоксиаминных композиций без подвода тепла.

На рисунках 8 и 9 представлены превращения эпоксидных групп в процессе

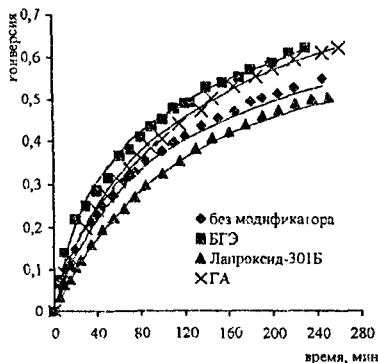


Рис 8 Изменение общей конверсии эпоксидных групп при отверждении ДЭТА композиций на основе олигомера ЭД-20 с 10 мас.% монофункциональными эпоксидсодержащими модификаторами без подвода тепла

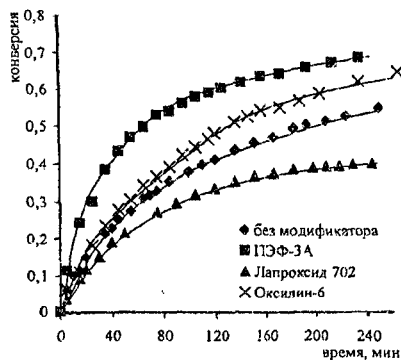


Рис 9 Изменение общей конверсии эпоксидных групп при отверждении ДЭТА композиций на основе олигомера ЭД-20 с 20 мас.% полифункциональными эпоксидсодержащими модификаторами без подвода тепла

отверждения ДЭТА без подвода тепла композиции на основе олигомера ЭД-20, содержащих активные модификаторы различного типа действия. Из рисунков видно, что введение в состав композиции таких модификаторов, как олигомеры "Оксиллин-6" и БГЭ приводит к более высокой скорости конверсии функциональных групп в ходе отверждения без подвода тепла, а при использовании модификаторов Лапроксид-301Г и Лапроксид-702 происходит снижение скорости конверсии эпоксидных групп.

Изменение конверсии функциональных групп основного олигомера и циклокарбонатсодержащего модификатора представлено на рисунках 10 и 11. На начальных стадиях процесса, когда в реакционной массе имеется достаточное количество первичных аминогрупп, преимущественно идет взаимодействие модификатора с молекулами отвердителя. По мере израсходования первичных аминогрупп скорость реакции уменьшается, затем протекание реакции практически прекращается.

Значения предельных конверсии циклокарбонатных групп зависят от типа модификатора. В случае использования монофункциональных модификаторов они имеют более высокие значения, чем при использовании полифункциональных. Это можно объяснить двумя факторами. Во-первых, большей реакционной способностью циклокарбонатных групп монофункциональных модификаторов, во-вторых,

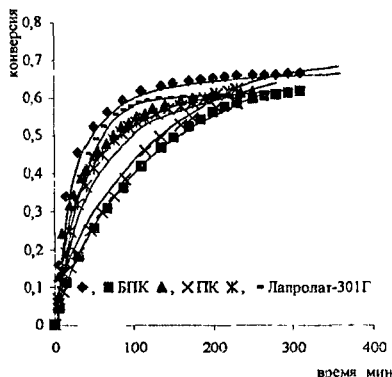


Рис 10 Изменение конверсии эпоксидных (■, X, -) и циклокарбонатных (♦, ▲, ж) групп при отверждении ДЭТА композиций на основе олигомера ЭД-20 с 10 мас.% монофункциональными циклокарбонатсодержащими модификаторами без подвода тепла

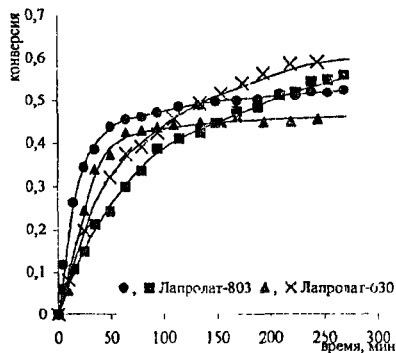


Рис 11. Изменение конверсии эпоксидных (■, X) и циклокарбонатных (♦, ▲) групп при отверждении ДЭТА композиций на основе олигомера ЭД-20 с 20 мас.% полифункциональными циклокарбонатсодержащими модификаторами без подвода тепла

снижением подвижности остальных циклокарбонатных групп после взаимодействия первой группы в молекуле полифункциональных модификаторов. В то же время взаимодействие эпоксидных групп с аминогруппами прекращается только вследствие перехода системы в стеклообразное состояние, причем к этому моменту предельная конверсия эпоксидных групп в основном имеет значения, превосходящие конверсию циклокарбонатных групп.

Отверждение изучаемых композиций протекает при $T_{01n} < T_{ст}$, поэтому можно ожидать применимость уравнения $\frac{d\beta}{dt} = k(1-\beta)(1-\xi\beta)$, где ξ — безразмерный параметр, учитывающий явление автоторможения. Для этого необходимо получить прямые зависимости в координатах $\ln \frac{1-\xi\alpha}{1-\alpha} - t$, определяя безразмерный параметр как $\xi = \frac{1}{\alpha_\infty}$, когда $\frac{d\alpha}{dt} \rightarrow 0$, т.е. α_∞ это предельная конверсия в условиях конкретного эксперимента. Для экспериментального определения α_∞ нами были проанализированы содержание эпоксидных групп в отверждаемых композициях после выдержки при комнатной температуре в течение 7 суток. Значения конверсии представлены в таблице 3.

Практически все зависимости $\alpha=f(t)$ процессов отверждения модифицированных композиций имеют прямолинейный вид (рис. 12, 13) Используя также углы наклоны, нами были определены константы отверждения k (табл. 3), так как $\text{tg}\theta=(1-\xi)k$.

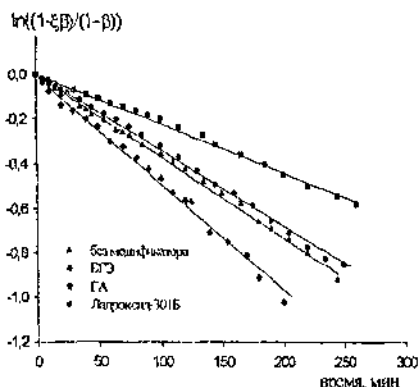


Рис 12. Зависимость $\ln \frac{1-\xi\beta}{1-\beta}$ от времени отверждения композиций на основе олигомера ЭД-20 с 10 мас.% монофункциональными эпоксидсодержащими модификаторами при отверждении ДЭТА без подвода тепла.

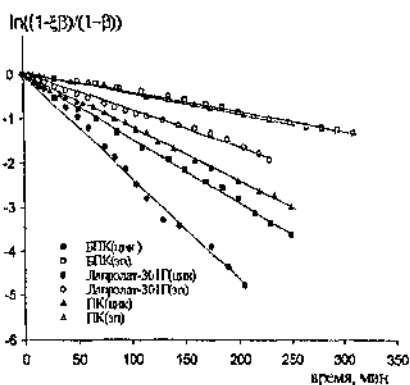


Рис 13. Зависимость $\ln \frac{1-\xi\beta}{1-\beta}$ от времени отверждения композиций на основе олигомера ЭД-20 с 10 мас.% монофункциональными циклокарбонатсодержащими модификаторами при отверждении ДЭТА без подвода тепла.

Из табл. 3 видно, что использование в эпоксиаминных композициях модификаторов типа Лапроксид приводит к некоторому снижению констант отверждения, при этом достигаются более низкие предельные конверсии эпоксидных групп, чем в немодифицированной композиции. Наиболее сильно ускоряет отверждение использование олигомера ПЭФ-3А (более чем в 3 раза). Причиной этого может явиться наличие в отверждающейся системе уретановых групп, которые могут выступать в качестве доноров протонов и ускорять реакцию

Модификатор	$\alpha_{\text{эп}}$	$\alpha_{\text{ур}}$	$k^{\text{эп}} \cdot 10^{-3}$	$k^{\text{ур}} \cdot 10^3$
Без модификатора	0,65	-	6,69	-
БГЭ	0,69	-	10,09	-
ГА	0,79	-	8,27	-
Лапроксид-301Б	0,64	-	6,22	-
Лапроксид 702	0,45	-	6,46	-
Лапроксид 703	0,57	-	5,57	-
ПЭФ-3А	0,72	-	19,02	-
Оксалин-6	0,75	-	10,51	-
ПК	0,69	0,63	10,0	20,1
БПК	0,69	0,67	10,0	28,2
Лапролат-301Г	0,65	0,61	17,3	37,8
Лапролат-630	0,65	0,45	11,3	25,7
Лапролат-803	0,60	0,53	9,2	13,4

отверждения согласно механизму реакции раскрытия эпоксидного кольца.

При введении циклокарбонатсодержащих модификаторов скорость реакции циклокарбонатов с аминами в основном в 2 раза больше, чем эпоксидов с аминами. При этом также растет константа отверждения по эпоксидным группам, так как в процессе протекания реакции циклокарбонатов с аминами появляются источники протонов (гидроксильные и уретановые группы), т.е. происходит взаимодействие

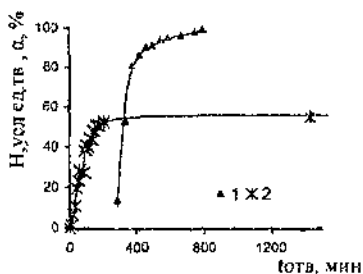


Рис. 14 Изменение твердости по Шору А Н (1) и конверсии α (2) в процессе отверждения эпоксианниной композиции на основе олигомера ЭД-20

двух конкурирующих реакций отверждения.

Для этого был изучен процесс стеклования по изменению твердости отверждающейся композиции. В процессе отверждения без подвода тепла были измерены твердости композиций толщиной не менее 2 мм по методу Шора А. На рис. 14 представлены изменения твер-

дости и конверсии функциональных групп в процессе отверждения композиции на основе олигомера ЭД-20, содержащей модификатор Лапроксид-702. Начало процесса стеклования определяли экстрополяцией.

В таблице 4 представлены данные по конверсии функциональных групп в момент достижения стеклообразного состояния и предельной конверсии. Видно, что доотверждение композиций после перехода в стеклообразное состояние не проявляет сильной зависимости от типа эпоксидсодержащих модификаторов и в среднем $\Delta\alpha$ составляет 0,07-0,09. Т.е. основной причиной для автоторможения протекания реакции отверждения с участием эпокси групп является переход в стеклообразное состояние.

Необходимо отметить, что $\Delta\alpha$ для циклокарбонатсодержащих модификаторов в основном практически равен 0, т.е. в этом случае причиной автоторможения является не только переход в стеклообразное состояние, но и изменение реакционной способности аминогрупп в процессе отверждения и нарушение стехиометрии между первичными аминными и циклокарбонатными группами.

Таблица 4 Конверсии функциональных групп в момент достижения стеклообразного состояния и предельной конверсии (эпоксидные группы /циклокарбонатные группы)

Модификатор	$\alpha_{ст}$	$\alpha_{ср}$	$\Delta\alpha$
-	0,57	0,65	0,08
БГЭ	0,62	0,69	0,06
ГА	0,61	0,79	0,18
Лапроксид 301Б	-	0,64	-
Лапроксид 703	0,50	0,57	0,07
ПЭФ-3А	0,66	0,72	0,06
Оксилин-6	0,65	0,75	0,1
ПК	0,63/0,55	0,69/0,63	0,06/0,08
БПК	0,57/0,65	0,69/0,67	0,12/0,02
Лапролат 301Г	-	0,65/0,61	-
Лапролат 630	0,62/0,45	0,65/0,45	0,03/0
Лапролат 803	0,55/0,52	0,60/0,53	0,05/0,01

Таблица 6 Физико-механические свойства образцов на основе олигомера ЭД-20, отвержденных ДЭТА без подвода тепла и модифицированных различными модификаторами

Модификатор	Содержание модификатора, мас. %	Свойства			
		σ_p , МПа	$\sigma_{и}$, МПа	A , кДж/см ²	H , МПа
Без модификатора	0	12,69	42,3	4,14	189,6
Монофункциональные эпоксины					
БГЭ	10	12,41	72,7	5,38	146,2
ГА	10	15,68	80,1	3,28	140,9
Лапроксид 301Б	10	14,56	68,7	6,62	138,5
Полифункциональные эпоксины					
Лапроксид 703	20	34,42	72,1	5,91	113,9
Лапроксид 702	20	22,67	68,9	10,22	75,7
Монофункциональные циклокарбонаты					
ПК	10	30,08	73,0	8,80	178,0
БКК	10	-	61,0	-	165,0
Лапролат 301 Г	10	19,33	57,3	5,74	134,1
Полифункциональные циклокарбонаты					
Лапролат 630	20	32,11	97,7	5,11	165,9
Лапролат 803	20	25,65	67,2	7,78	154,5

Сильное влияние на физико-механические свойства оказывает функциональность модификаторов. Например, при введении в структуру эпоксиаминной матрицы эластичных межузловых цепей двухфункциональным модификатором Лапроксид 702 происходит повышение ударной вязкости при снижении других показателей. А использование трехфункционального модификатора Лапроксида 703 приводит к образованию более твердой эпоксиаминной матрицы.

ВЫВОДЫ

1. На моноэпоксидных соединениях изучено влияние строения заместителей на реакционную способность эпоксигрупп в отсутствие растворителей и перемешивания. Показано, что наибольшей реакционной способностью с первичными и вторичными аминами обладают глицидол, эпохлоргидрин, а соотношение реакционной способности первичных и вторичных аминогрупп в данных условиях равно 2.
2. Квантово-химическими расчетами показан характер влияния строения моноэпоксидных соединений на распределение электронной плотности и длин связи эпоксидного кольца. Из изученных соединений максимальный положительный частичный заряд имеет молекула эпохлоргидрина. Найдена зависимость реакционной способности эпоксидного кольца от величины частичного положительного заряда, которая играет важную роль в протекании лимитирующей стадии при взаимодействии эпоксидного кольца с аминами.
3. Изучено протекание конкурирующих реакций при взаимодействии смесей эпоксидных и циклокарбонатсодержащих соединений с моноaminaми. Реакции влияют друг на друга как изменением скорости протекания, так нарушением стехиометрических соотношений, что приводит к уменьшению скорости

взаимодействия циклокарбонатов с первичными аминами с повышением температуры реакции.

4. Показано влияние активных модификаторов на процесс отверждения олигомера ЭД-20 с ДЭТА без подвода тепла. При использовании циклокарбонатсодержащих модификаторов увеличиваются константы отверждения по эпоксидным группам. Причиной автоторможения процесса отверждения является как переход в стеклообразное состояние, так и изменение реакционной способности аминогрупп в процессе отверждения.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Хужина, Л.К. Влияние модификаторов различного строения на процесс гелеобразования в эпоксиминовых системах / Л.К. Хужина, А.И. Загидуллин, Л.Р. Гарипова, Р.М. Гарипов, Р.Я. Дебердеев // Вестник КГТУ. – 2002.- № 1–2. – С. 135-142.

2. Гарипова, Л.Р. Изучение процессов отверждения модифицированных эпоксиминовых систем / Л.Р. Гарипова, А.И. Загидуллин, А.А. Ефремова, Р.М. Гарипов, Р.Я. Дебердеев // Вестник КГТУ. – 2002.- № 1–2. – С. 150-157.

3. Загидуллин, А.И. Изучение процесса гелеобразования в модифицированных эпоксиминовых системах / А.И. Загидуллин, Л.К. Хужина, Л.Р. Гарипова, Р.М. Гарипов, Р.Я. Дебердеев // X всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем». Сб. тезисов.- Яльчик, 2003.- С. 107.

4. Дебердеев, Т.Р. Моделирование процесса отверждения эпоксиминовых композиций, содержащих активные модификаторы / Т.Р. Дебердеев, Л.Р. Гарипова, Р.М. Гарипов, В.И. Иржак // X всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем». Сб. тезисов.- Яльчик, 2003.- С. 94.

5. Загидуллин, А.И. Зависимость структуры и свойств эпоксиминовых матриц от строения реакционноспособных модификаторов / А.И. Загидуллин, Л.Р. Гарипова, Г.Р. Московцева, А.А. Ефремова, Р.Я. Дебердеев // X всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем». Сб. тезисов.- Яльчик, 2003.- С. 106.

6. Гарипов, Р.М. Влияние функциональности узла сетки на процесс отверждения эпоксиминовых композиций / Р.М. Гарипов, Т.Р. Дебердеев, А.И. Загидуллин, И.А. Чернов, С.А. Квасов, Л.Р. Гарипова, В.И. Иржак, Е.П. Лебедев, Г.Ф. Новиков // Пластические массы. – 2003. - №7 – С.21-24.

7. Дебердеев, Т.Р. Моделирование процесса отверждения эпоксиминовых композиций, содержащих активные модификаторы / Т.Р. Дебердеев, Л.Р. Гарипова, Р.М. Гарипов, В.И. Иржак // «Структура и динамика молекулярных систем». Сб. статей. – 2003. - Вып. 10. Ч. 1. - Изд-во Казан. ун-та. – С.59-61.

8. Загидуллин, А.И. Особенности отверждения эпоксиминовых систем в условиях конкурирующих реакций / А.И. Загидуллин, Р.М. Гарипов, Т.Р. Дебердеев, Л.К. Хужина, Л.Р. Гарипова, И.А. Чернов, Г.Ф. Новиков, В.И. Иржак // III Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры - 2004». Тезисы устных и стендовых докладов, Т. I.- Москва, 2004.- С.267.

9. Гарипова, Л.Р. Изучение кинетики конкурирующих реакций функциональных групп с аминогруппами / Л.Р. Гарипова, Р.М. Гарипов, В.И. Иржак

// 11 всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем». Сб. тезисов.- Яльчик, 2004.- С. 74.

10. Загидуллин, А.И. Влияние реакционноспособных модификаторов различного типа действия на процесс отверждения эпоксиаминных систем без подвода тепла / А.И. Загидуллин, Р.М. Гарипов, Л.К. Хужина, Л.Р. Гарипова // В сб. материалов докладов международной научно-технической конференции «Современные проблемы технической химии».- Казань, 2004.- С.805-810.

11. Гарипова, Л.Р. Особенности кинетики отверждения модифицированных эпоксиаминных систем / Л.Р. Гарипова, Р.Я. Дебердеев, М.И. Шакуров // Девятая международная конференция по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры 2005». Сб. тезисов. – Одесса, 2005. – С.101.

12. Гарипова, Л.Р. Влияние строения концевых глицидиловых групп эфиров на их реакционную способность / Л.Р. Гарипова, Л.С. Дямина, А.И. Загидуллин // Всероссийская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых, 2006.- С.12

13. Garipov, R.M. Topological Structure of Amine-Cured Epoxycarbonate Systems / R.M. Garipov, T.R. Deberdeev, L.R. Garipova, A. I. Zagidullin, V.I. Irzhak, and Academician A.I.A. Berlin // Доклады Академии Наук: Doklady Physical Chemistry, 2006, №1, V.406.-13p.

14. Гарипова, Л.Р. Концепция блоков связей как способ описания формирования топологической структуры эпоксикарбонатных матриц / Л.Р. Гарипова, Т.Р. Дебердеев, Р.М. Гарипов, Т.Ф. Иржак, В.И. Иржак // 13 всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем». Сб. тезисов.- Яльчик, 2006.- С.66.

15. Гарипова, Л.Р. О возможном прогнозировании структурных переходов в эпоксиаминных матрицах отверждаемых без подвода тепла исходя из расчета ее топологической структуры / Л.Р. Гарипова, Т.Р. Дебердеев, Н.В. Улитин, А.С. Дямина, Т.Ф. Иржак, В.И. Иржак, И.А. Чернов, Г.Ф. Новиков // 13 всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем». Сб. тезисов.- Яльчик, 2006.- С.67.

16. Гарипова, Л.Р. Изучение кинетики взаимодействия оксид-амин в условиях, приближенном к реальным / Л.Р. Гарипова, К.В. Улитин // III Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Физико-химия процессов переработки полимеров». Сб. тезисов, г. Иваново, 2006.- С.152.

17. Гарипова, Л.Р. Конкурирующие реакции отверждения модифицированных эпоксиаминных композиций / Л.Р. Гарипова, Р.Я. Дебердеев, Р.М. Гарипов // IV Всероссийская Каргинская конференция. Тезисы устных и стендовых докладов, Т. 2.- Москва, МГУ 2007.- С.91.

Соискатель



Л.Р. Гарипова

Заказ 22

Тираж 80