

0- 777740

На правах рукописи

ЗИНОВЬЕВА ЕЛЕНА ГЕННАДЬЕВНА

**РАЗРАБОТКА ОТВЕРЖДАЮЩИХ СИСТЕМ
НА ОСНОВЕ ТРИАЛКИЛ(АРИЛ)ФОСФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ
ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ И ТРИЭТИЛЕНТЕТРАМИНА
ДЛЯ ЭПОКСИДИАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Казань – 2009

Работа выполнена на кафедре физической химии и высокомолекулярных соединений Федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова»

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Кольпов Николай Иванович

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор Ляпин Николай Михайлович

кандидат химических наук,
Шкодич Валентина Федоровна

Ведущая организация: Башкирский государственный университет, г. Уфа

Защита состоится «24» июня 2009 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68 (зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан «22» июня 2009 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000557975

Ученый секретарь
диссертационного совета

Черезова

Е.Н. Черезова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Традиционными методами получения полимеров на основе эпоксидиановых олигомеров (ЭО) являются процессы поликонденсации и полимеризации. Поликонденсация ЭО в большинстве случаев проводится с использованием алифатических аминных отвердителей, в частности, триэтилентетрамина. Полученные полимеры обладают высокой адгезионной и механической прочностью, но имеют низкую ударную вязкость, обусловленную жесткостью эпоксиаминной сетки. Полимеризация ЭО осуществляется в основном комплексами трехфтористого бора (кислота Льюиса) с аминами (электронодонорные соединения). При этом полученные полимеры характеризуются высокой ударной вязкостью за счет образующихся гибких полиэфирных связей. Однако, комплексы трехфтористого бора с аминами являются дорогостоящими высокоплавкими веществами и процесс полимеризации ЭО проводится при повышенных температурах. Для понижения температуры процесса полимеризации необходимы жидкие или низкоплавкие инициаторы, в роли которых могут быть использованы комплексы более технологичных и доступных кислот Льюиса (хлориды олова, титана, цинка и ниобия) и электронодоноров - триалкилфосфатов (ТАФ). В связи с этим актуальной задачей является синтез и исследование свойств комплексов кислот Льюиса и ТАФ, разработка технологии последовательного проведения процессов полимеризации этими комплексами и отверждения триэтилентетрамином ЭО с получением полимеров с улучшенными физико-механическими свойствами.

Целью работы являлось разработка отверждающих систем на основе комплексов триалкилфосфатов (ТАФ) с кислотами Льюиса и триэтилентетрамина (ТЭТА) для ЭО на примере олигомера ЭД-20; установление основных закономерностей формирования структуры и изучение свойств полученных полимеров.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Взаимодействием ТАФ с кислотами Льюиса синтезировать соответствующие комплексы, исследовать их структуру и свойства.
2. Изучить закономерности процессов получения полимеров на основе олигомера ЭД-20 с использованием комплексов ТАФ с кислотами Льюиса и ТЭТА.
3. Исследовать влияние синтезированных комплексов на технологические и физико-механические свойства эпоксиполимеров.

Научная новизна. Впервые синтезированы новые комплексы ТАФ с кислотами Льюиса (хлоридами титана, олова, цинка и ниобия). Установлено, что комплексы являются инициаторами катионной полимеризации эпоксидного олигомера ЭД-20. Впервые получены отвержденные эпоксидные композиции (ОЭК) путем последовательной частичной полимеризацией олигомера ЭД-20 растворами триалкилфосфатных комплексов с кислотами Льюиса в соответствующих ТАФ и доотверждения ТЭТА. Определены основные закономерности влияния комплексов ТАФ с кислотами Льюиса на формирование структуры и прочностные характеристики ОЭК.

Практическая ценность состоит в том, что:

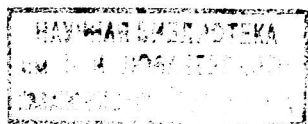
- синтезированы новые комплексные соединения триалкилфосфатов с кислотами Льюиса, исследованы их структура и свойства.
- путем катионной полимеризацией растворами триалкилфосфатных комплексов с хлоридами металлов в соответствующих ТАФ и последующим доотверждением ТЭТА эпоксидианового олигомера ЭД-20 получены полимеры, не уступающие по прочностным свойствам полимерам, полученным катионной полимеризацией ЭД-20 комплексом трехфтористого бора с бензиламином (катализатор УП 605/Зр), и значительно превышающие по физико-механическим свойствам поликонденсационные полимеры, полученные отверждением ЭД-20 ТЭТА.
- разработана полимерная композиция на основе смолы ЭД-20, каолина, отверждающей системы – раствора комплекса бис[три(2-хлорэтил)фосфат]тетрахлоротиана в три(2-хлорэтил)фосфате и ТЭТА, которая была рекомендована к внедрению для изготовления полимерной оснастки в литейном производстве на ООО «Промтрактор-Промлит» (г. Чебоксары).
- синтезированные триалкилфосфатные комплексы кислот Льюиса, разработанный способ получения эпоксиполимеров полимеризацией олигомера ЭД-20 растворами этих комплексов в соответствующих ТАФ с последующим доотверждением ТЭТА могут быть использованы в учебном процессе при подготовке специалистов по направлениям «Химия высокомолекулярных соединений» и «Технология и переработка полимеров и композитов».

Апробация работы. Результаты работы докладывались: на XVI - XVIII Российских молодежных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2006 - 2008), Республиканской научно-практической конференции «Проблемы молодежи в контексте естественно-научных исследований» (Чебоксары, 2007), XII международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – IV Кирпичниковские чтения» (Казань, 2008), Всероссийской научной конференции «Высокомолекулярные соединения. Наука и практика» (Уфа, 2008).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы опубликовано в виде 2 статей, 2 патентов РФ на изобретение, 2 положительных решений по заявкам на изобретение и 5 тезисов докладов на конференциях.

Структура и объем диссертации. Работа изложена на 105 стр., содержит 18 таблиц и 17 рисунков, перечень литературы из 129 наименований и состоит из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов), выводов, списка использованной литературы и приложения.

Благодарности. Автор выражает благодарность к.х.н. Ефимову Владимиру Ангеновичу за помощь и консультации в выполнении и обсуждении работы.



ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

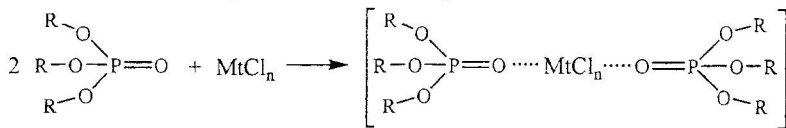
Основные объекты исследования: катализаторы катионной полимеризации - синтезированные комплексные соединения триалкилфосфатов (ТАФ) с различными кислотами Льюиса (хлоридами олова, титана, ниобия и цинка), аминный отвердитель - триэтилентетрамин (ТЭТА) и эпоксидиановый олигомер ЭД-20.

В работе использованы: стандартные физико-механические и физико-химические методы исследования, ИК-спектроскопия, кондуктометрия, масс-спектроскопия электронного удара, ЯМР¹H- и ЯМР³¹P-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, дифференциально-термический анализ, термомеханический анализ и метод гель-золь анализа. Исследования проводились с использованием оборудования центра коллективного пользования Чувашской Республики.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Синтез и структура комплексов триалкилфосфатов с хлоридами металлов

В работе получены и изучены комплексы кислот Льюиса (хлоридов олова, титана, ниобия и цинка) с полными эфирами ортофосфорной кислоты – триалкилфосфатами (ТАФ): триэтилфосфатом (ТЭФ), трибутилфосфатом (ТБФ), триизобутилфосфатом (*i*-ТБФ), три(2-этилгексил)фосфатом (ТОФ), трикрезилфосфатом (ТКФ), три(2-хлорэтил)фосфатом (ТХЭФ), три(2-хлорпропил)фосфатом (ТХПФ) и три(1,3-дихлорпропил)фосфатом (ТДХПФ). Синтезы комплексов проводили путем взаимодействия ТАФ с хлоридами металлов при мольном соотношении 2:1:



..... - донорно-акцепторная связь

Mt	n	R
Zn	2	-C ₂ H ₅ , -C ₄ H ₉ , -CH ₂ CH(C ₂ H ₅)(CH ₂) ₃ CH ₃ , -C ₆ H ₄ CH ₃ , -CH ₂ CH ₂ Cl, -CH ₂ CH(Cl)CH ₃ , -CH(Cl)CH ₂ CH ₂ Cl
Sn, Ti	4	C ₂ H ₅ , -C ₄ H ₉ , -CH ₂ CH(CH ₃) ₂ , -CH ₂ CH(C ₂ H ₅)(CH ₂) ₃ CH ₃ , -C ₆ H ₄ CH ₃ , -CH ₂ CH ₂ Cl, -CH ₂ CH(Cl)CH ₃ , -CH(Cl)CH ₂ CH ₂ Cl
Nb	5	-C ₄ H ₉ , -CH ₂ CH ₂ Cl

n - число атомов хлора

Реакции ТАФ с хлоридами олова, титана и ниобия протекали при комнатной температуре, а с хлоридом цинка - при 100-120°C. Комплексы ТЭФ и *i*-ТБФ с хлоридами олова и титана представляют собой низкоплавкие порошки, а остальные – вязкие, от бесцветного до светло-коричневого цвета жидкости. Установлено, что взаимодействие ТАФ с хлоридами титана и олова протекает самопроизвольно с выделением тепла. Взаимодействие ТХПФ и ТДХПФ с хлоридами титана и олова

при комнатной температуре по данным ЯМР³¹P и ЯМР¹H приводит к образованию стереоизомеров. Взаимодействие хлорида цинка со всеми ТАФ протекает при температурах 100-120°C в течение 1-2 ч. Для хлорида ниобия удалось получить комплексы при комнатной температуре только с ТБФ и ТХЭФ при мольном соотношении 3:1 и 2:1 соответственно.

Состав и строение синтезированных комплексов подтверждены данными ИК, ЯМР¹H, ЯМР³¹P, масс-спектроскопии и РСА. Образование комплексов вызывает в ИК спектрах ТАФ смещение валентных колебаний Р=О-группы в область более низких частот ($\Delta\nu=75-110\text{ см}^{-1}$). Незначительное смещение валентных колебаний Р-О-С-группы в область более высоких частот ($\Delta\nu=10-30\text{ см}^{-1}$) свидетельствует об укорочении связей в этих группах. В ЯМР³¹P спектрах комплексов наблюдается одиночный сигнал (исключение представляют стереоизомерные комплексы с лигандами ТХПФ и ТДХПФ) со смещенным в более сильное поле химическим сдвигом фосфора по сравнению с исходными эфирами фосфорной кислоты. Данные ЯМР¹H также свидетельствуют об образовании донорно-акцепторной связи Р=О...Ме. Во всех масс-спектрах синтезированных комплексных соединений обнаружены фрагменты исходных лигандов и соответствующих галогенидов металлов, что подтверждает структуру синтезированных комплексов.

Перекристаллизацией из гексана получены монокристаллы комплекса 2i-ТБФ·SnCl₄, структура которого по данным РСА представлена на рис. 1.

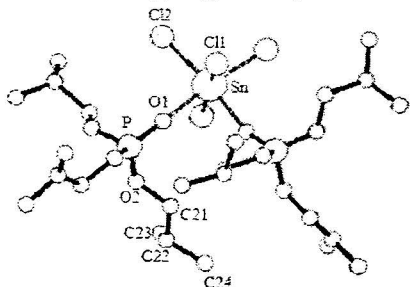


Рис. 1. Структура комплекса 2i-ТБФ·SnCl₄ (символами C21 – C24 обозначены атомы углерода, O1 и O2 – атомы кислорода, Cl1 и Cl2 – атомы хлора, Sn – атом олова, P – атом фосфора, атомы водорода для упрощения не приведены)

исходных ТАФ - 0,001-0,007 мкСм/см. Электронейтральность комплексов указывает на отсутствие внешней сферы и подтверждает приведенное ранее их строение.

Все комплексы растворимы при комнатной температуре в хлороформе, бензоле, ацетоне, этилацетате, диэтиловом эфире и спиртах. Комплексы на основе бутиловых эфиров ортофосфорной кислоты растворимы также в гексане.

Как видно из рис. 1, атом олова имеет октаэдрическую координацию, три-(изо-бутил)фосфатные лиганды находятся в *цис*-положении. Взаимодействие остальных ТАФ с хлоридами четырехвалентных металлов по данным ИК, ЯМР¹H, ЯМР³¹P также приводит к образованию октаэдрических шестикординированных комплексов. Результаты измерений удельной электропроводности (χ) 0,01М растворов комплексов в хлороформе показали, что они являются электронейтральными: величина χ для них изменяется в пределах 0,008 - 0,633 мкСм/см, а для

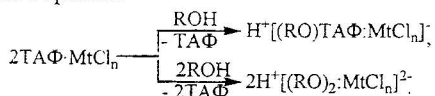
Синтезированные комплексы были применены в качестве инициаторов катионной полимеризации эпоксидианового олигомера ЭД-20.

Закономерности полимеризации эпоксидного олигомера ЭД-20

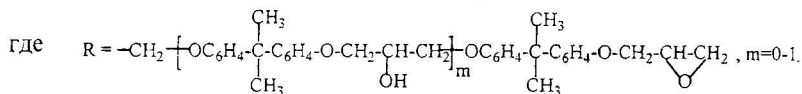
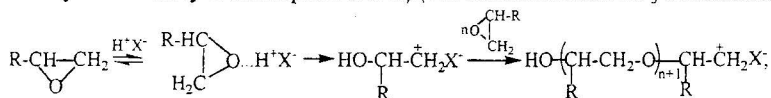
комплексами ТАФ с кислотами Льюиса и свойства полученных полимеров

Известно, что в промышленности, благодаря своим свойствам, широкое применение получили эпоксидные полимеры на основе эпоксидианового олигомера марки ЭД-20. Наряду с этим ЭО для получения эпоксиполимеров используются также олигомеры марок ЭД-16 и ЭД-22. Эти олигомеры незначительно отличаются от ЭД-20 по молекулярной массе (ММ) и содержанию эпоксидных групп (ω): ЭД-20 (ММ=400 г/моль, $\omega=21,5\%$); ЭД-16 (ММ=540 г/моль, $\omega=16\%$); ЭД-22 (ММ=390 г/моль, $\omega=22\%$). В связи с этим основные закономерности полимеризации ЭО исследовались на примере олигомера ЭД-20.

Непременным условием протекания реакции полимеризации оксирансодержащих соединений является присутствие в реакционной массе протолитических соединений, которые выполняют роль сокатализаторов. При этом действующим началом являются комплексные кислоты $H[(RO)ТАФ:MtCl_n]$ и/или $H_2[(RO)_2:MtCl_n]$ ($Mt = Nb, n=5; Sn, Ti, n=4; Zn, n=2; R = H$ или остаток спирта), которые образуются при взаимодействии комплексов $2ТАФ:MtCl_n$ с соединениями, содержащими гидроксильные группы. Нами экспериментально установлено, что содержание гидроксильных групп в олигомере ЭД-20 составляет 1,7%, из которых 0,7% - гидроксильные группы воды. Схему образования комплексных кислот можно представить следующим образом:



Обозначим анион $[(RO)ТАФ:MtCl_n]^-$ через X^- , тогда полимеризацию олигомера ЭД-20 комплексами ТАФ с хлоридами Sn, Ti, Zn и Nb можно представить аналогично известному механизму полимеризации ЭД-20 комплексами BF_3 с аминами:



Первоначально было установлено, что добавление 0,1 масс.ч. комплексов хлоридов олова, титана и ниобия с ТАФ на 100 масс.ч. олигомера ЭД-20 при комнатной температуре практически мгновенно приводит к желатинизации, сопровождающейся сильным тепловыделением. Для снижения активности триалкилфосфатных комплексов хлоридов олова, титана и ниобия их вводили в ЭД-

20 в виде растворов в соответствующих ТАФ. Изучение времени желатинизации ($\tau_{гел.}$) составов на основе ЭД-20 и растворов комплексов в ТАФ различных концентраций при комнатной температуре показало, что при содержании 25%-ных растворов комплексов в количестве от 1 до 10 масс.ч. на 100 масс.ч. ЭД-20 $\tau_{гел.}$ изменяется от 0,5 до 2 ч. Это время является достаточным для приготовления композиций и заливки их в формы, поэтому в дальнейшем комплексы вводились в ЭД-20 в виде 25%-ных растворов в соответствующих ТАФ.

Для реакций полимеризации ЭД-20 комплексами ТАФ с хлоридами олова, титана и ниобия были проведены кинетические исследования. Концентрацию эпоксидных групп определяли по площади полосы поглощения эпоксидных групп (ЭГ) в области 920 см^{-1} методом ИК-спектроскопии с использованием Фурье-спектрофотометра «ФСМ-1202». На рис. 2 представлены зависимости концентрации ЭГ от времени при полимеризации ЭД-20 при температуре 20°C 25%-ными растворами комплексов ТАФ с различными кислотами Льюиса в соответствующих растворителях (ТАФ) (точки – экспериментальные данные, сплошные линии – рассчитанные зависимости). При этом на 100 масс.ч. ЭД-20 бралось 10 масс.ч. раствора комплекса.

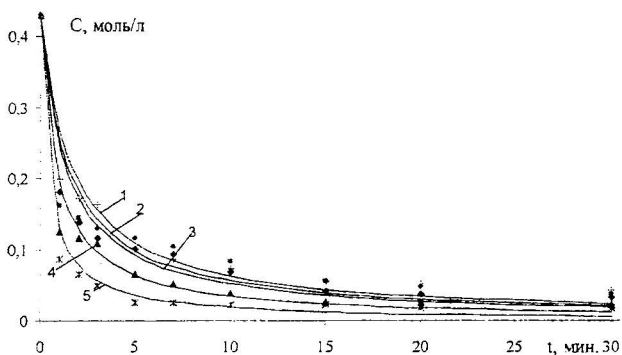


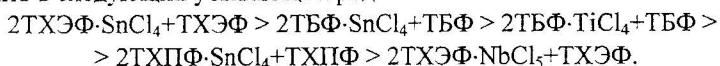
Рис. 2. Зависимости концентрации эпоксидных групп от времени полимеризации ЭД-20 (100 масс.ч.) 25%-ными растворами комплексов ТАФ с хлоридами металлов (10 масс.ч.) при $T=20^\circ\text{C}$: 1 - 2ТХЭФ·NbCl₅ + ТХЭФ; 2 - 2ТХПФ·SnCl₄ + ТХПФ; 3 - 2ТБФ·TiCl₄ + ТБФ; 4 - 2ТБФ·SnCl₄ + ТБФ; 5 - 2ТХЭФ·SnCl₄ + ТХЭФ

Таблица 2. Константы скоростей реакций полимеризации ЭД-20 (100 масс.ч.) 25 %-ными растворами комплексов ТАФ с кислотами Льюиса (10 масс.ч.)

Комплекс	k , л/(моль·мин)
2ТБФ·SnCl ₄ + ТБФ	2,7
2ТБФ·TiCl ₄ + ТБФ	1,7
2ТХЭФ·SnCl ₄ + ТХЭФ	5,2
2ТХЭФ·NbCl ₅ + ТХЭФ	1,4
2ТХПФ·SnCl ₄ + ТХПФ	1,6

Анализ полученных кривых показал, что скорость полимеризации ЭД-20 комплексами ТАФ с хлоридами металлов описывается кинетическим уравнением второго порядка. Значения констант скоростей реакций полимеризации ЭД-20 с использованием исследуемых комплексов приведены в табл. 2.

Как видно, в реакции полимеризации ЭД-20 по активности комплексы можно расположить в следующий убывающий ряд:



Для эпоксидных полимеров, полученных полимеризацией ЭД-20 25%-ными растворами оловосодержащих комплексов в ТАФ при 80°C в течение 4 ч, определены физико-механические параметры: ударная вязкость (А) и разрушающее напряжение при разрыве (σ_p). Установлено, что с увеличением содержания растворов комплексов прочностные характеристики ОЭК повышаются. Максимальными величинами ($\sigma_p=42$ МПа, $A=3,2$ кДж/м²) обладает ОЭК, полученная отверждением ЭД-20 (100 масс.ч.) раствором комплекса 2ТХЭФ·SnCl₄ (7 масс.ч.). Следует отметить, что все полученные полимеры являются горючими. Относительная потеря массы образцов ОЭК после самостоятельного горения, определенная методом «огневой трубы» как отношение разности масс образца полимера до (m_n) и после (m_k) горения к первоначальной его массе, изменяется от 67 до 82%.

Полимеризация ЭД-20 цинксодержащими комплексами при 170°C в течение 4 ч позволила получить ОЭК, более стойкие к ударным нагрузкам (среднее значение $A \approx 6,4$ кДж/м²) по сравнению с ОЭК, полученными с использованием растворов оловосодержащих комплексов ($A \approx 3,1$ кДж/м²). Оптимальными прочностными характеристиками обладает ОЭК, полученная полимеризацией ЭД-20 (100 масс.ч.) комплексом 2ТХЭФ·ZnCl₂ (10 масс.ч.): $\sigma_p = 38,5$ МПа, относительная потеря массы после горения 69 %.

В целом, по величинам σ_p и огнестойкости полученные полимеры практически не уступают ОЭК, полученной полимеризацией ЭД-20 промышленным катализатором УП 605/Зр (50%-ный раствор комплекса трехфтористого бора с бензиламином BF₃·C₆H₅N в диэтиленгликоле), для которой среднее значение σ_p составляет 28 МПа, а относительная потеря массы после горения - 62 % (режим отверждения - 4 ч при T=140°C).

Следует отметить, что стоимость триалкилфосфатных комплексов с хлоридами металлов примерно в десять раз ниже стоимости промышленного катализатора УП 605/Зр. Учитывая, что в качестве катализаторов полимеризации ЭД-20 нами использовались 25%-ные растворы комплексов, стоимость этих растворов будет в 25-30 раз ниже стоимости УП 605/Зр.

Следовательно, растворы триалкилфосфатных комплексов с хлоридами металлов в соответствующих ТАФ могут быть использованы в качестве инициаторов катионной полимеризации эпоксидного олигомера ЭД-20.

Закономерности отверждения олигомера ЭД-20 комплексами ТАФ с кислотами Льюиса, ТЭТА и свойства полученных полимеров

Влияние ТАФ на свойства эпоксиаминных композиций

В данном разделе показана возможность получения эпоксиполимеров путем последовательной частичной полимеризации олигомера ЭД-20 комплексами кислот Льюиса с ТАФ и последующим доотверждением ТЭТА. Ранее было установлено, что применение олово- и титансодержащих комплексов в качестве инициаторов полимеризации ЭД-20 возможно только в виде их растворов в ТАФ. Поэтому нами были проведены исследования по установлению оптимального содержания ТАФ. Для этого изучались физико-механические свойства (рис. 3) и огнестойкость (рис. 4) полимеров, полученных отверждением при 80°C в течение 4 ч системы ЭД-20 (100) + ТЭТА (10) в присутствии различных количеств добавки ТАФ (от 0 до 35 масс.ч.).

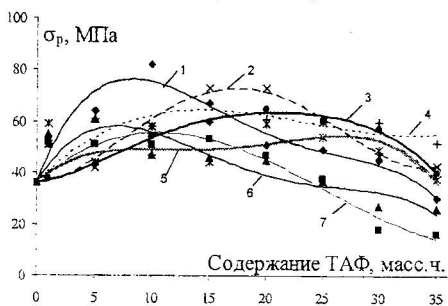


Рис. 3. Зависимости σ_p для полимеров на основе систем ЭД-20 + ТЭТА + ТАФ от содержания ТАФ: 1 – ТЭФ, 2 – ТХЭФ, 3 – ТДХПФ, 4 – ТКФ, 5 – ТХПФ, 6 – ТОФ, 7 – ТБФ

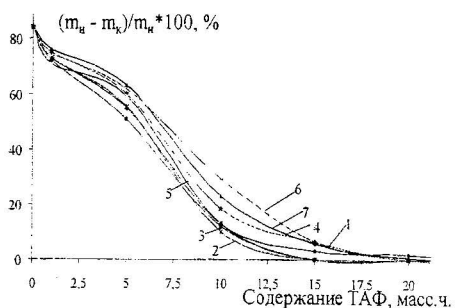


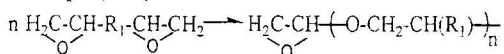
Рис. 4. Зависимости относительной потери массы после горения для полимеров на основе систем: ЭД-20 + ТЭТА + ТАФ от содержания ТАФ: 1 – ТХПФ, 2 – ТДХПФ, 3 – ТХЭФ, 4 – ТЭФ, 5 – ТОФ, 6 – ТКФ, 7 – ТБФ

Из рис. 3 следует, что наибольшими величинами разрушающего напряжения при разрыве обладают полимеры, полученные при введении не содержащих хлор ТАФ в количестве 10–15 масс.ч. ($\sigma_p = 53-82$ МПа) и хлорсодержащих ТАФ – 15–20 масс.ч. ($\sigma_p = 59-73$ МПа). При таком же содержании ТАФ полученные полимеры обладают наибольшими величинами ударной вязкости ($A = 11-16$ кДж/м²). Отвержденный же ТЭТА без ТАФ олигомер ЭД-20 имеет следующие показатели: $\sigma_p = 36$ МПа, $A = 8,2$ кДж/м². Следовательно, введение ТАФ в количествах 10–20 масс.ч. в ЭД-20 позволяет повысить прочностные показатели полимеров в 1,5-2 раза. Относительное удлинение полимеров при равномерном растяжении не превышает 10%, а остаточное удлинение – 3-5%. Из рис. 4 следует, что с увеличением содержания ТАФ в композициях относительная потеря массы полимеров после горения уменьшается, т.е. огнестойкость возрастает. Введение 15 масс.ч. хлорсодержащих ТАФ или 20 масс.ч. ТАФ, не содержащих атомов хлора,

позволяет получать самозатухающие полимеры (после удаления источника пламени их горение прекращается). Из полученных данных следует, что отвержденные эпоксиаминные композиции, содержащие 20 масс.ч. ТАФ, обладают наибольшими физико-механическими свойствами и огнестойкостью. Поэтому эти композиции были выбраны в качестве контрольных для последующего изучения влияния природы и содержания комплексов кислот Льюиса с ТАФ на физико-механические свойства полимеров.

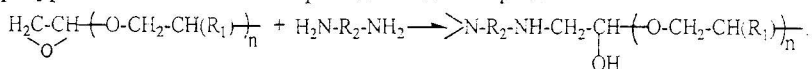
Влияние комплексов ТАФ с кислотами Льюиса на кинетику
процесса получения и свойства ОЭК на основе ЭД-20 и ТЭТА

Для получения эпоксиполимеров комбинированного строения, сочетающих фрагменты полимеризационной и поликонденсационной сеток, нами был разработан следующий двухстадийный способ. Вначале при комнатной температуре в течение 10 мин. проводится инициирование раскрытия цикла ЭД-20 по механизму катионной полимеризации растворами комплексов ТАФ с кислотами Льюиса с образованием форполимера (ФП):



где R₁ - остаток эпоксидной смолы ЭД-20.

В дальнейшем в полученный ФП добавляется ТЭТА (H₂N-R₂-NH₂) и при температуре 80°C в течение 4 ч проводится доотверждение



На рис. 5 и в табл. 3 приведены кинетические кривые и рассчитанные значения констант скоростей процесса отверждения ЭД-20 (100 масс.ч.) при 80°C различными отверждающими системами. Кинетическая кривая 1 имеет два участка: участок I описывает процесс полимеризации ЭД-20 комплексом 2ТХЭФ·SnCl₄ в ТХЭФ при T=20°C в течение 10 мин., участок II – процесс, протекающий при добавлении в вышеприведенную композицию ТЭТА при T=80°C. Кривая 2 описывает процесс полимеризации комплексом 2ТХЭФ·SnCl₄ в ТХЭФ; кривая 3 – процесс отверждения ЭД-20 ТЭТА, кривая 4 – процесс отверждения ЭД-20 ТЭТА в присутствии ТХЭФ.

*Таблица 3. Константы скоростей реакций
отверждения ЭД-20 (100 масс.ч.) различными системами при 80°C*

№ п/п	Отверждающие системы, масс.ч.	k, л/(моль·мин)
1	2ТХЭФ·SnCl ₄ (1) + ТХЭФ(20) + ТЭТА(10)	k ₁ (I) = 0,07; k ₁ (II) = 0,21
2	2ТХЭФ·SnCl ₄ (1) + ТХЭФ(20)	k ₂ = 0,12
3	ТЭТА(10)	k ₃ = 0,38
4	ТЭТА(10) + ТХЭФ(20)	k ₄ = 0,18

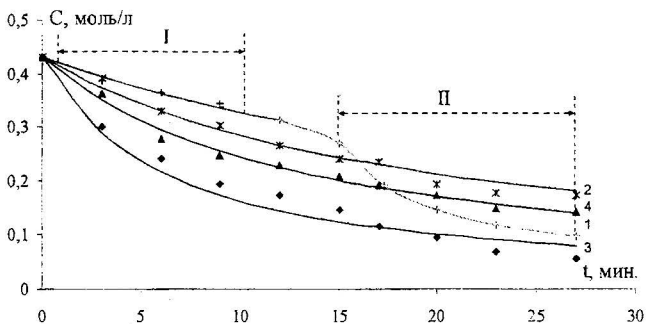


Рис. 5. Зависимости концентрации эпоксидных групп от времени при отверждении ЭД-20 системами: 1 - 2ТХЭФ·SnCl₄ + ТХЭФ + ТЭТА; 2 - 2ТХЭФ·SnCl₄ + ТХЭФ; 3 - ТЭТА; 4 - ТЭТА + ТХЭФ

Анализ полученных данных показывает, что скорости реакций отверждения ЭД-20 вышеприведенными системами описываются кинетическим уравнением второго порядка. Как видно, предварительное проведение инициирования раскрытия цикла по механизму катионной полимеризации ЭД-20 комплексом 2ТХЭФ·SnCl₄ при комнатной температуре сопровождается образованием ФП с наименьшей константой скорости реакции ($k_1(I)$) в течение первых 10 мин. Однако введение ТЭТА приводит к росту константы скорости реакции отверждения ФП ($k_1(II)$) и превышению её значений констант скоростей реакций полимеризации ЭД-20 комплексом (k_2) или его отверждения амином в присутствии ТХЭФ (k_4). Следует отметить, что $k_4 < k_3$, т.е. в присутствии ТХЭФ процесс поликонденсации ЭД-20 замедляется, что объясняется блокированием олигомера ЭД-20 молекулами ТХЭФ за счет образования водородных связей, возникающих между фосфорильной группой ТХЭФ и гидроксильной группой олигомера ЭД-20. Аналогичные закономерности наблюдаются при полимеризации ЭД-20 (100 масс.ч.) растворами остальных триалкилфосфатных комплексов кислот Льюиса (0,1÷1 масс.ч.) в соответствующих ТАФ (20 масс.ч.): при комнатной температуре по истечении 10 мин. величины степени превращения (α) составляют в среднем от 5 до 28%, а последующее доотверждение ФП ТЭТА приводит к повышению суммарной скорости отверждения ЭД-20 и достижению величины α до 90%. Следовательно, применение триалкилфосфатных комплексов кислот Льюиса позволяет повысить скорость последующего аминного отверждения ЭД-20.

Поскольку константа скорости реакции поликонденсации ЭД-20 амином (k_4) превышает константы скоростей реакции полимеризации ЭД-20 комплексами ($k_1(I)$ и k_2), то можно предположить, что при добавлении ТЭТА преимущественно протекает реакция поликонденсации. Об этом также свидетельствует следующий установленный нами факт: после предварительного инициирования раскрытия

цикла по механизму катионной полимеризации ЭД-20 остаток не прореагировавшего комплекса $2\text{ТХЭФ}\cdot\text{SnCl}_4$ дезактивируется добавляемым ТЭТА вследствие обнаруженного нами образования аминного комплекса $\text{ТЭТА}\cdot\text{SnCl}_4$, который является высокоплавким соединением и не способен отверждать ЭД-20 при 80°C .

В табл. 4 и 5 приведены максимальные значения ударной вязкости и разрушающего напряжения при разрыве для полимеров, полученных на основе ЭД-20, растворов комплексов с ТАФ и ТЭТА в зависимости от природы составляющих комплексов и их содержания. Из данных табл. 4 следует, что введение растворов комплексов позволяет незначительно повысить ударную вязкость полимеров по сравнению с полимерами, полученными с использованием контрольных отверждающих систем. Наибольшие значения А наблюдаются при использовании 0,3–0,6 масс.ч. титансодержащих комплексов на основе лигандов ТОФ, ТКФ, ТХЭФ и ТХПФ, а также оловосодержащего комплекса $2\text{ТХПФ}\cdot\text{SnCl}_4$.

Таблица 4. Ударная вязкость полимеров на основе ЭД-20 (100 масс.ч.) и различных отверждающих систем

Отверждающие системы (масс.ч.)	А, кДж/м ²						
	ТЭФ	ТБФ	ТОФ	ТКФ	ТХЭФ	ТХПФ	ТДХПФ
Контрольные: ТЭТА(10) + ТАФ(20)	12,0	11,0	16,0	10,0	13,5	12,5	12,0
Исследуемые: ТЭТА(10) + ТАФ(20) + 2ТАФ·SnCl ₄	[0,7]	[0,1]	[1,0]	[0,1]	[0,1]	[0,8]	[0,1]
	12,7	11,0	16,6	10,0	13,0	18,0	11,3
Исследуемые: ТЭТА(10) + ТАФ(20) + 2ТАФ·TiCl ₄	[1,0]	[0,3]	[0,5]	[0,3]	[0,5]	[0,6]	[0,1]
	12,4	13,0	18,0	12,0	14,9	14,0	11,5
Базовая: ТЭТА(10)	8,2						

в квадратных скобках указано содержание комплексов

Максимальным разрушающим напряжением при разрыве обладают полимеры, полученные с использованием комплексов $2\text{ТКФ}\cdot\text{TiCl}_4$ (0,6 масс.ч.), $2\text{ТХЭФ}\cdot\text{TiCl}_4$ (0,2 масс.ч.) и $2\text{ТХПФ}\cdot\text{SnCl}_4$ (0,6 масс.ч.). Они более чем в 2 раза превосходят по прочности полимер, полученный отверждением ТЭТА олигомера ЭД-20. Повышение прочностных характеристик полимеров, полученных на основе ЭД-20, растворов комплексов с ТАФ и ТЭТА, обусловлено их повышенной эластичностью (за счет более гибких эфирных звеньев, образующихся при предварительной катионной полимеризации) по сравнению с жесткой эпоксиаминовой сеткой, образующейся при отверждении ЭД-20 ТЭТА.

Таблица 5. Разрушающее напряжение при разрыве полимеров на основе ЭД-20 (100 масс.ч.) и различных отверждающих систем

Отверждающие системы (масс.ч.)	σ_p , МПа						
	ТЭФ	ТБФ	ТОФ	ТКФ	ТХЭФ	ТХПФ	ТДХПФ
Контрольные: ТЭТА(10) + ТАФ(20)	51,0	51,0	45,0	61,0	73,0	59,0	65,0
Исследуемые: ТЭТА(10) + ТАФ(20) + 2ТАФ·SnCl ₄	[0,1]	[0,7]	[0,1]	[0,6]	[0,6]	[0,6]	[0,1]
	46,3	42,0	38,8	57,7	54,2	73,0	60,0
Исследуемые: ТЭТА(10) + ТАФ(20) + 2ТАФ·TiCl ₄	[0,1]	[0,6]	[0,1]	[0,6]	[0,2]	[0,1]	[0,1]
	57,0	44,8	48,0	82,1	72,0	54,8	61,0
Базовая: ТЭТА(10)	36,0						

в квадратных скобках указано содержание комплексов

В табл. 6 приведены физико-механические свойства полимеров, полученных: 1 –предварительным иницированием раскрытия цикла по механизму катионной полимеризации олигомера ЭД-20 комплексом 2ТХПФ·SnCl₄ в ТХПФ с последующим доотверждением полученного ФП ТЭТА; 2 – катионной полимеризацией олигомера ЭД-20 промышленным 50%-ным раствором комплекса BF₃·C₇H₉N в диэтиленгликоле; 3 – катионной полимеризацией олигомера ЭД-20 25%-ным раствором комплекса 2ТХПФ·SnCl₄ в ТХПФ; 4 – отверждением олигомера ЭД-20 ТЭТА.

Таблица 6. Сравнительные свойства полимеров

№ п/п	Отверждающие системы (масс.ч.)	A, кДж/м ²	σ_p , МПа
1	2ТХПФ·SnCl ₄ (0,6) + ТХПФ(20) + ТЭТА(10)	18	73
2	50%-ный р-р BF ₃ ·C ₇ H ₉ N в диэтиленгликоле (10)	13	28
3	25%-ный р-р 2ТХПФ·SnCl ₄ в ТХПФ (5)	4,6	30
4	ТЭТА(10)	8,2	36

Как видно из данных табл.6 полимер, полученный путем предварительного иницирования раскрытия цикла по механизму катионной полимеризации олигомера ЭД-20 раствором комплекса 2ТХПФ·SnCl₄ в ТХПФ с последующим доотверждением полученного формполимера ТЭТА, в 1,5 – 2 раза

по величине A и более чем в два раза по величине σ_p превосходит полимеры, полученные катионной полимеризацией 50%-ным раствором комплекса BF₃·C₇H₉N в диэтиленгликоле, 25%-ным раствором комплекса 2ТХПФ·SnCl₄ в ТХПФ и отверждением ЭД-20 ТЭТА.

Исследования адгезионной прочности ($\sigma_{адг.}$) системы СтЗ-полимер-СтЗ показали, что при использовании в качестве связующего полимеров, полученных предварительным иницированием раскрытия цикла по механизму катионной полимеризации олигомера ЭД-20 олово- и титансодержащими комплексами в растворе ТАФ с последующим доотверждением образовавшихся ФП ТЭТА, а также при использовании полимеров, полученных катионной полимеризацией этими комплексами и отверждением ЭД-20 ТЭТА по отдельности, $\sigma_{адг.}$ во всех случаях составляет 35 - 40 МПа, характер отрыва смешанный (когезионно-адгезионный).

Данные по температуре стеклования (T_c) и молекулярной массе межузловых цепей (M_c) полимеров в зависимости от природы составляющих компонентов отверждающих систем представлены в табл. 7.

Из табл. 7 следует, что для полимеров, полученных с использованием контрольных отверждающих систем, по сравнению с полимером, полученным отверждением ТЭТА

Таблица 7. Температура стеклования и молекулярная масса межузловых цепей полимеров

Отверждающие системы (масс.ч.)	T_c , °C	M_c , г/моль
Контрольные: ТЭТА(10) + ТАФ(20)	ТБФ	62
	ТХЭФ	65
	ТХПФ	59
Исследуемые: ТЭТА(10) + ТАФ(20) + комплекс(0,7)	2ТБФ·SnCl ₄	49
	2ТХЭФ·SnCl ₄	58
	2ТХПФ·SnCl ₄	63
	2ТБФ·TiCl ₄	73
	2ТХЭФ·TiCl ₄	66
2ТХПФ·TiCl ₄	63	
Базовая: ТЭТА(10)	73	629

(базовая отверждающая система) олигомера ЭД-20 введение ТАФ в эпоксиаминные композиции приводит к понижению T_c и M_c . Это связано с пластифицирующим действием ТАФ. Использование комплексов ТАФ с хлоридами олова и титана также приводит к снижению T_c и M_c . Причем, олово- и титансодержащие комплексы при одном и том же лиганде (ТАФ) имеют близкие значения параметров трехмерной сетки, что указывает на определяющую роль лиганда в комплексах при образовании полимерной матрицы.

По данным ДТА величины теплового эффекта начала термической деструкции (Q_d) и температуры деструкции (T_d) для всех ОЭК имеют практически одинаковые значения ($Q_d = 5,8-6,2$ Дж/г и $T_d = 200-205^\circ\text{C}$).

Изучение электропроводящих свойств полученных полимеров показало, что они являются диэлектриками. Незначительное снижение диэлектрических свойств для полимеров, полученных с использованием растворов комплексов кислот Льюиса с ТАФ и ТЭТА, по сравнению с полимером на основе ТЭТА вызвано наличием металлсодержащих комплексов и ТАФ, содержащих полярные фосфатные и хлоралкильные группы.

Все полимеры, полученные частичной полимеризацией ЭД-20 (100 масс.ч.) растворами комплексов кислот Льюиса с ТАФ (0,1÷1 масс.ч.) в соответствующих ТАФ (20 масс.ч.) и последующим доотверждением ТЭТА (10 масс.ч.), являются

самозатухающими, что обусловлено антипиренными свойствами атомов фосфора и хлора ТАФ.

Изучение химической стойкости показало, что полученные полимеры практически не набухают после их экспозиции в течение 7 суток в воде, концентрированных водных растворах кислот и щелочей, а также уайт-спирите. Незначительная степень набухания полимеров наблюдается в бензоле и спирте. Причем, полимеры, полученные предварительной частичной катионной полимеризацией ЭД-20 комплексами ТАФ с кислотами Льюиса в ТАФ с последующим доотверждением ТЭТА, а также полимеры, полученные отверждением ЭД-20 ТЭТА в присутствии ТАФ, набухают в большей мере, чем полимер, полученный отверждением ЭД-20 ТЭТА. Это объясняется вымыванием ТАФ и образованием более редкой трехмерной сетки.

Проведены испытания наполненных каолином эпоксидных композиций, полученных отверждением олигомера ЭД-20 комплексом $2\text{ТХЭФ}\cdot\text{TiCl}_4$ в ТХЭФ (а также $2\text{ТХПФ}\cdot\text{SnCl}_4$ в ТХПФ) и ТЭТА, в промышленных условиях при изготовлении модельной полимерной оснастки для литейного производства. Использование вышеприведенных отверждающих систем позволяет повысить физико-механические свойства композиций (ударную вязкость в 2,2-2,6 раза, разрушающее напряжение при разрыве в 1,1-1,2 раза) по сравнению с применяемой ранее композицией на основе ЭД-20, каолина, дибутилфталата и ТЭТА. Разработанные эпоксидные композиции рекомендованы к внедрению в производство на ООО «Промтрактор-Промлит» (г. Чебоксары).

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и охарактеризованы 19 новых комплексных соединений триалкилфосфатов (ТАФ) с хлоридами олова, титана, ниобия и цинка (кислотами Льюиса).

2. Показано, что комплексы ТАФ с хлоридами олова, титана и ниобия проявляют высокую активность в реакциях катионной полимеризации эпоксидианового олигомера ЭД-20. Подобраны составы и условия катионной полимеризации олигомера ЭД-20 растворами синтезированных комплексов в соответствующих ТАФ.

3. Разработан способ получения эпоксиполимеров путем проведения двух процессов - частичной полимеризации олигомера ЭД-20 растворами триалкилфосфатных комплексов с кислотами Льюиса в соответствующих ТАФ при комнатной температуре и последующим доотверждением образовавшегося форполимера триэтилентетраминном (ТЭТА) при 80°C .

4. Установлено, что полимеры, полученные частичной катионной полимеризацией и последующим аминным доотверждением ЭД-20, не уступают по физико-механическим свойствам полимерам на основе ЭД-20 и катализатора

УП 605/3р и значительно превосходят полимеры, полученные отверждением ЭД-20 ТЭТА (разрушающее напряжение при разрыве 73-82 МПа, ударная вязкость 13-18 кДж/м², относительное удлинение 10-15 %).

5. Разработана полимерная композиция на основе олигомера ЭД-20, каолина, раствора комплекса бис[три(2-(хлорэтил)фосфат)]тетрахлоротитана в три(2-хлорэтил)фосфате и ТЭТА, обладающая повышенными физико-механическими свойствами, которая апробирована и внедрена в производство для изготовления полимерной оснастки в литейном производстве на ООО «Промтрактор-Промлит» (г. Чебоксары).

ПУБЛИКАЦИИ В ВЕДУЩИХ РЕЦЕНЗИРУЕМЫХ НАУЧНЫХ ИЗДАНИЯХ, РЕКОМЕНДОВАННЫХ ВАК

1. Зиновьева Е.Г. Комплексы кислот Льюиса с трис(галогеналкил)фосфатами – новые отвердители эпоксидных смол / Е.Г. Зиновьева, В.А. Ефимов, Н.И. Кольцов // Пластические массы. – 2008. - №2. - С. 32-33.

2. Зиновьева Е.Г. Синтез и структура комплексов трис(галогеналкил)фосфатов с хлоридами металлов / Е.Г. Зиновьева, В.А. Ефимов, Н.И. Кольцов, Р.З. Мусин, М.Н. Димухаметов, А.Т. Губайдуллин, Д.Б. Криволапов // Журнал общей химии. – 2008. - № 8. - Т.78. - С. 1274-1279.

ПАТЕНТЫ, НАУЧНЫЕ СТАТЬИ В СБОРНИКАХ И ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ В МАТЕРИАЛАХ КОНФЕРЕНЦИЙ

3. Патент 2324697 РФ, МПК С07F 9/09, С07F 7/02, С07F 7/12, С07F 7/22, С07F 7/28. Способ получения комплексов трис(галогеналкил)фосфатов с хлоридами Sn, Ti или Si / Е.Г. Зиновьева, В.А. Ефимов, Н.И. Кольцов (РФ). - № 2007107736/04. Заявл. 01.03.2007; опубл. 20.05.2008 в бюллетене изобретений №14.

4. Патент 2347785 РФ, МПК С07F 9/00, С07F 7/22, С07F 7/28. Способ получения комплексов трикрезил-, три(1,3-дихлорпропил)- и три(2-этилгексил)фосфатов с хлоридами Sn и Ti / Е.Г. Зиновьева, В.А. Ефимов, Н.И. Кольцов (РФ). - № 2007146872/04. – Заявл. 17.12.2007; опубл. 27.02.2009 в бюллетене изобретений №6.

5. Заявка на изобретение № 2007145976 от 10.12.2007. Эпоксидная композиция / Е.Г. Зиновьева, В.А. Ефимов, Н.И. Кольцов (РФ). Принято положительное решение на выдачу патента.

6. Заявка на изобретение № 2008129086 от 15.07.2008. Эпоксидная композиция / Е.Г. Зиновьева, В.А. Ефимов, Н.И. Кольцов (РФ). Принято положительное решение на выдачу патента.

7. Зиновьева Е.Г. Новые фосфорсодержащие металлокомплексные катализаторы / Е.Г. Зиновьева, В.А. Ефимов, Н.И. Кольцов // X Молодежная конференция по органич. химии. Тез. докл. – Уфа. 2007. - С. 167.

8. Зиновьева Е.Г. Поиск новых эффективных катализаторов для эпоксидных составов / Е.Г. Зиновьева, В.А. Ефимов, Н.И. Кольцов // Республиканская научно-практическая конференция молодых ученых «Проблемы молодежи в контексте естественно-научных исследований». Сборник статей. – Чебоксары. – 2007. С. 8-9.

9. Зиновьева Е.Г. Фосфорсодержащие комплексы – новые катализаторы отверждения эпоксидных композиций / Е.Г. Зиновьева, В.А. Ефимов, Н.И. Кольцов // Сборник научных трудов молодых ученых и специалистов. - Чебоксары. – 2007. - С. 218-219.

10. Зиновьева Е.Г. Модификация эпоксидных композиций комплексами алкилфосфатов с хлоридами металлов / Е.Г. Зиновьева, В.А. Ефимов, Н.И. Кольцов // Сб. трудов Всероссийской научной конференции. – Уфа. – 2008. - С. 180-182.

11. Зиновьева Е.Г. Фосфорсодержащие эпоксидные композиции / Е.Г. Зиновьева, С.Г. Иванова, В.А. Ефимов, Н.И. Кольцов // 12-ая Международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – IV Кирпичниковские чтения». Тез. докл. – Казань. – 2008. С. 86.

Соискатель



Е.Г. Зиновьева

Подписано в печать 19.05.2009 Формат 60×84/16.

Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ №309
Чувашский государственный университет
Типография университета
428015 Чебоксары, Московский просп., 15

10 =