

REGULARITIES OF CHALK MODIFICATION BY STYRENE-METHACRYLIC ACID COPOLYMER LATEXES

S. M. HAYRAPETIAN, G. B. AYVAZIAN, S. E. ISABEKIAN,
L. A. HAKCPIAN and S. G. MATSOYAN

The regularities of modification of enriched natural chalk by styrene-methacrylic acid copolymer latexes have been studied.

It has been shown that the obligatory condition for polymer sedimentation on a surface of disperse filler is a sorption of the latter by latex emulsifiers. It has been detected that the modification causes the size decrease of chalk particles.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Злобина В. А., Барутенок Р. И. — Модификация наполнителей для термопластов. Обзорная информация. М., НИИТЭХИМ, 1977.
2. Толстая С. Н., Шабанова С. А. — Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности. М., Химия, 1976, 176 с.
3. Заводчикова Н. Н., Попов В. А., Кубовская Н. И., Яновский Д. М., Батуева Л. И., Юсипова Х. А., Гузев В. В., Борт Д. И., Зубов В. П., Кабанов В. А. — Пласт. массы, 1985, № 1, с. 50.
4. Воскресенская Н. И., Кострыкина Г. И., Захаров Н. Д., Соснина И. А. — Каучук и резина, 1986, № 5, с. 20.
5. Айрапетян С. М., Айвазян Г. Б., Акопян Л. А., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 12, с. 757.
6. Айвазян Г. Б., Айрапетян С. М., Бадшян А. К., Акопян Л. А., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 8, с. 508.
7. Паус К. Ф., Евтушенко И. С. — Химия и технология мела. М., Стройиздат, 1977, 138 с.
8. Баран А. А. — Полимерсодержащие дисперсные системы. Киев, Наукова думка, 1986, 204 с.
9. Дулицкая Р. А., Фельдман Р. И. — Практикум по физической и коллоидной химии. М., Высшая школа, 1978, 296 с.
10. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии/Под ред. С. С. Воюцкого, Р. М. Панич. М., Химия, 1974, 224 с.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 699—705 (1988 г.)

УДК 541.64 : 542.547.551

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДИАНОВОГО ОЛИГОМЕРА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗОМЕРНЫХ бис-АМИДОВ о-ВИНИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Т. Г. КАРАПЕТЯН, М. В. ШАКАРЯНЦ, Г. М. ПОГОСЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 III 1987

Исследована кинетика взаимодействия эпоксидианового олигомера с изомерным о-, м-, п-фенилен-бис-амидами о-винилбензойной кислоты (о-ФВБК, м-ФВБК, п-ФВБК) и о-фенилен-бис-амидом бензойной кислоты (о-ФБК) в качестве модельного соединения. Показано, что по своей активности изученные системы можно построить в ряд: о-ФВБК > о-ФБК > м-ФВБК > п-ФВБК.

С помощью модельного амида показано, что процесс отверждения протекает не только по реакции поликонденсации с участием эпоксидных групп, но и с участием двойных связей, что приводит к существенному повышению температуры стеклования полимеров.

Рис. 5, библиографические ссылки 7.

Широко известны работы по изучению механизма взаимодействия эпоксидиановых олигомеров с аминами и амидами [1—5]. В литературе описаны некоторые бис-амиды *o*-винилбензойной кислоты, которые являются отвердителями [7].

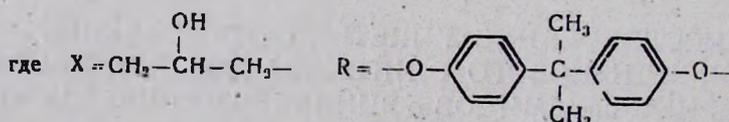
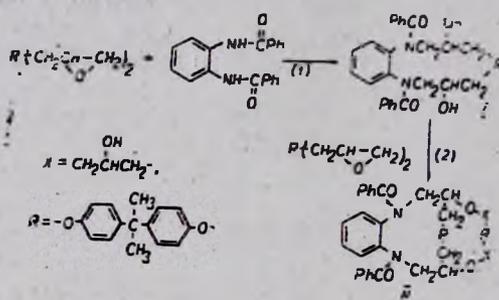
С целью создания высокотеплостойких и прочных материалов в настоящей работе мы попытались выяснить возможность взаимодействия ЭД-20 с изомерными фенилен-бис-амидами *o*-винилбензойной кислоты в отсутствие протонодонорных агентов.

Однако исследование кинетики и механизма в густосетчатом полимере сопряжено со многими трудностями методического характера. Например, существенную роль в кинетике играет увеличение температуры стеклования полимера. Поэтому исследование механизма реакции возможно лишь на относительно низкомолекулярных соединениях, не дающих в результате реакции макромолекулярных продуктов, но хорошо моделирующих химическую структуру полимера.

На модельном соединении установлено, что основной реакцией является взаимодействие эпоксидных групп с двумя $-C-NH-$ группами



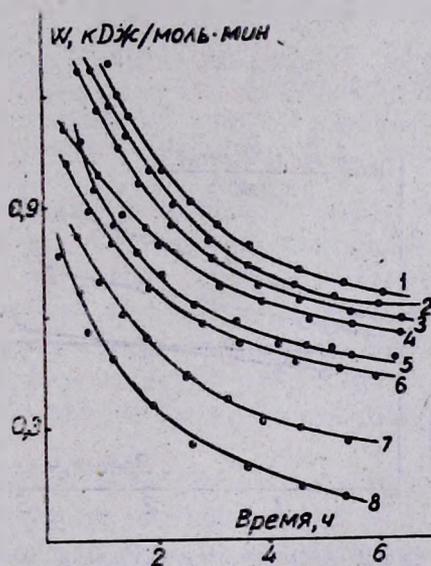
ФБК. При высоких температурах возможна также реакция в сетке с участием гидроксильных и винильных групп, приводящая к дополнительному сшиванию системы [1].



На основании данных масс-спектрографии I (молекулярный пик *m/e* 656) и II (молекулярный пик *m/e* 974) можно предположить, что образуются соответствующие фрагменты. Вклад побочных реакций (в основном, деструкции) невелик и им можно пренебречь. Специальным опытом показано, что при нагревании эпоксидиановой смолы до 150—200° в течение длительного времени не происходит изменения эпоксидного числа.

С целью доказательства наличия вторичных реакций в сетчатом полимере была взята композиция с большим избытком ЭД-20 (отношение ЭД-20: ФБК=3,33). После ступенчатого режима отверждения (120, 140°) получили вязкую жидкую систему (отсутствие сетчатого полимера находится в соответствии со статической природой реакции сеткообразования). По данным ИК спектроскопии, в реакцию вступило $25 \pm 5\%$ эпоксидных групп, что соответствует полному расходу амидо-групп. Затем смесь нагревали при 180° 5 ч, что привело к образованию твердого полимера. Концентрация эпоксидных групп, по данным ИК спектроскопии, уменьшилась по сравнению с исходной на 60%. Следовательно, около 35% эпоксидных групп вступило в реакцию по схеме (2). Из вышесказанного следует, что выше 140—160° протекает реакция эпоксидных групп с ОН-группами и образуются дополнительные химические связи в сетке. Это подтверждается данными температуры стеклования. Полимеры I и II имеют T_g 106 и 135°. В связи с этим нами предприняты комплексные исследования взаимодействия эпоксидианового олигомера с изомерными бис-амидами *o*-винилбензойной кислоты с целью установления механизма отверждения, оценки кинетических параметров и влияния положения заместителя на процесс отверждения.

Рис. 1. Типичные кинетические кривые скорости тепловыделения при отвержении эпоксидных композиций: при 160° 1— № 1; 2— № 5; 3— № 4. 4— № 1 (14°); 5— № 2; 6— № 1 (120°); 7— № 1 (100°); 8— № 3.



Показано, что при нагревании изомерных бис-амидов на сканирующем микроскалориметре раскрытие винильных групп наблюдается выше 180°.

Исследованы композиции с исходными мольными соотношениями ЭД-20: *o*-ФВБК; *m*-ФВБК; *p*-ФВБК; *o*-ФВБК 1 : 1 (№ 1, 2, 3, 4), ЭД-20: *o*-ФВБК 1 : 0,33 (№ 5).

Как видно из рис. 1, реакция протекает с различными начальными скоростями. Скорость реакции при заданных условиях определяется как основностью атома азота, так и стерическими факторами. При анализе структуры реагирующих амидов видно, что по своей активности (начальные скорости) изученные системы образуют ряд: *o*-ФВБК >

о-ФБК > м-ФВБК > п-ФВБК. Из рисунка видно также, что скорость отверждения данных систем максимальна в самом начале. Причиной такого поведения является большая склонность монозамещенных амидов к кето-енольной таутомерии [6], которая, по данным ИК спектроскопии, имеет место у всех бис-амидов, изученных нами. В результате создается значительная концентрация ОН-групп, выполняющих роль катализатора.

Исходя из вышесказанного можно сказать, что при отверждении ЭД-20 под действием изомерных бис-амидов о-винилбензойной кислоты реакция должна подчиняться уравнению второго порядка (схема 1).

$$W = - \frac{d[\Theta]}{dt} = k_1 [\Theta] [NH], \quad (1)$$

Для случая (образцы № 1—4), когда концентрации эпоксидных $[\Theta]$ и амидных $[NH]$ групп равны, уравнение имеет вид:

$$W = \frac{k_1 [\Theta]_0^2}{(1 + k_1 [\Theta]_0^* t)^2} \quad (2)$$

На рис. 2 приведена анаморфоза уравнения (2) для композиции № 5 в координатах $1/\sqrt{w} - t$, из которой определена начальная скорость тепловыделения путем экстраполяции прямых к начальному времени ($t = 0$).

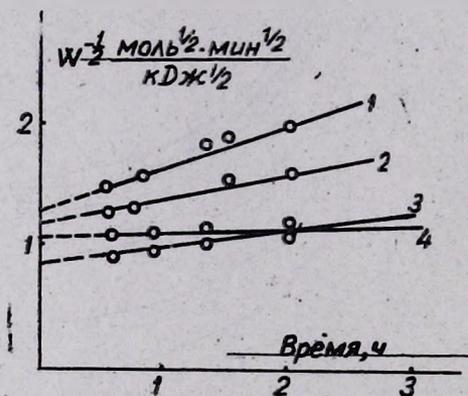


Рис. 2. Анаморфозы кинетических кривых скорости тепловыделения при отверждении композиции № 1 в координатах $W^{-1/2} - \text{время}$: 1 — 10°; 2 — 120°; 3 — 14°; 4 — 16°.

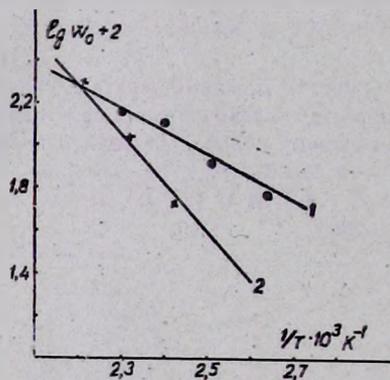


Рис. 3. Зависимость начальной скорости в координатах Аррениуса для композиций № 1 (1) и № 5 (2).

На рис. 3 приведена зависимость w_0 от температуры в координатах Аррениуса, энергия активации составляет $19,45 \pm 0,5$ кДж/моль (рис. 3, № 1).

По площади кривых тепловыделения была рассчитана глубина превращения эпоксидных групп по ходу процесса при 160°. Как видно из данных, приведенных на рис. 4, предельная глубина превращения по эпоксидным группам зависит от строения амида и составляет 100, 100,

78, 60, 50% для композиций 6, 5, 4, 2, 3, соответственно. Кинетические характеристики композиций 1 и 6 коррелируются, что видно из рис. 1 и 4 (в композиции 6 отвердитель ведет себя как четырехфункциональный). Надо отметить, что в случае композиции 6 кривая диаграммы тепловыделения по форме отличается от остальных (в ней выявлен пик раскрытия винильных групп, которые расходуется в процессе отверждения).

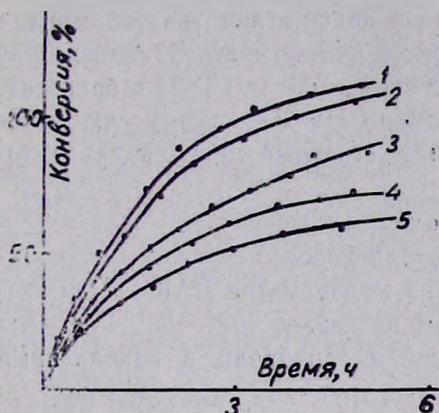


Рис. 4. Конверсия по эпоксидным группам при отверждении композиций: 1 — № 1, 2 — № 5, 3 — № 4, 4 — № 2, 5 — № 3.

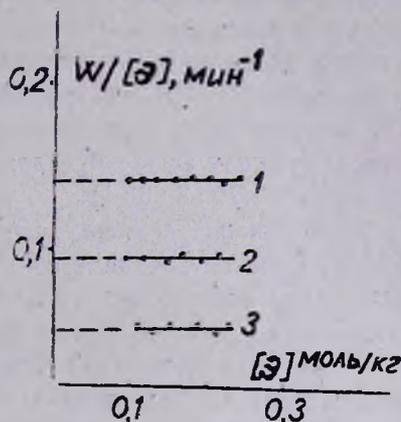


Рис. 5. Анаморфозы кинетических кривых скорости тепловыделения в координатах $W/[Э] - [Э]$, композиции (5): 1 — 180, 2 — 170, 3 — 160°.

Для систем 5,6 начальная концентрация эпоксидных групп выше концентрации амидных групп, однако до 100% конверсии, по-видимому, эпоксидные группы расходуются не только с участием амидных групп, но и с участием двойных связей, что приводит к существенному повышению глубины отверждения, температуры стеклования (175—180°), а для образца № 4, как и следовало ожидать, предельная конверсия составляет 75% (T_g 135°) в результате отсутствия винильных групп.

На глубоких стадиях реакции расход эпоксидных групп осуществляется по схеме (2), следовательно, скорость реакции должна подчиняться уравнению первого порядка. Таким образом, можно сказать, что отверждение эпоксидианового олигомера с изомерным *o*-фениленбисамидами *o*-винилбензойной кислоты протекает по сложному механизму, включающему обе реакции (эпоксид+NH-группы и эпоксид+ОН-группы). Поэтому для скорости расхода эпоксидных групп вместо уравнения (1) следует записать следующее уравнение:

$$W = k_1 [Э][NH] + k_2 [Э]$$

Анаморфозы кинетических кривых для систем на основе композиции 5 в координатах $w/[Э] - [Э]$ представлены на рис. 5, из которого видно, что вид линейных анаморфоз зависит от температуры реакции. По величинам предельных значений $w/[Э]$ при $[Э] \rightarrow 0$ была рассчитана энергия активации реакции, которая оказалась равной 43,75—44,5 кДж/моль (рис. 3, № 2).

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией ИХС АН СССР профессору Б. А. Розенбергу за предоставленную возможность провести калориметрические и физико-механические измерения в его лаборатории.

Экспериментальная часть

Изомерные фенилен-бис-амиды *o*-винилбензойной кислоты были синтезированы взаимодействием хлорангидридов с соответствующими диамминами в растворе диэтилового эфира в присутствии триэтиламина в качестве акцептора—хлористого водорода при комнатной температуре по методике [7]. ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в брикетах ТСХ осуществлена на пластинках Силуфол UV-254, проявитель—парь йода, подвижная фаза—бутиловый спирт : этиловый спирт : вода : уксусная кислота (10 : 7 : 3 : 1).

Эпоксидиановую смолу (ЭД-20) очищали перегонкой при 300° и 10⁻⁶ мм. Кинетику реакции контролировали калориметрически. Калориметрические исследования проводили на калориметре ДАК-1—1 в изотермических условиях в температурном интервале 100—180°. Реагенты смешивали при комнатной температуре и запаивали в наполненные аргоном ампулы. Содержание эпоксидных групп по окончании калориметрических измерений определяли методом обратного химического титрования [6].

Информацию о химических изменениях в системе получили методом ИК и масс-спектроскопии. ИК спектры исходной смеси до термообработки снимали в капиллярном слое с использованием КВг, спектры термообработанных пленок получили методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (оптические кристаллы из KRS-5 и Ge, угол падения излучения 45°, 20 отражений). Спектры нормированы по интенсивности 915 см⁻¹.

Масс-спектры реакционной смеси после откачки ЭД-20 снимали на масс-спектрометре с полевой ионизацией СИ-5 «Varian» MAT при температурах 70—400° в вакууме 10⁻⁶ Торр. Температуру стеклования T_с определяли на дифференциальном сканирующем микрокалориметре DSC-990 («Durrant») по скачку теплоемкости.

**o-վինիլբենզոլնուսպան թթվի իզոմերացին բիս-ամինների և օքսիդացումների
էպոքսիդիանուսին օլիգոմերների գերեզման կենսիվուսին
ոնտոմերամերներից**

Թ. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Մ. Վ. ՇԱԿԱՐՅԱՆ, Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ և Ս. Դ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է էպօքսիդիանային օլիգոմերի և o-վինիլբենզոլնուսպան թթվի իզոմեր o-, մ-, պ-ֆենիլեն բիս-ամինների (o-ՓՎԲԹ, մ-ՓՎԲԹ, պ-ՓՎԲԹ), ինչպես նաև բենզոլնուսպան թթվի o-ֆենիլեն-բիս-ամինի (o-ՓԲԹ)՝ որպես մոդելային միացություն, փոխազդեցության կինետիկան: Ցույց է տրվում, որ ուսումնասիրված համակարգերն ըստ ակտիվության կազմում են հետևյալ շարքը. o-ՖՎԲԹ o-ՖԲԹ մ-ՖՎԲԹ պ-ՖՎԲԹ:

Մոդելային ամիդի օգնութեամբ ցույց է տրված, որ պնդեցումն ընթանում է ոչ միայն ամիդի և էպօքսիդային խմբի պոլիկոնդենսացմամբ, այլև վինիլային խմբի մասնակցութեամբ, որը բերում է պոլիմերի ապակեցման ջերմաստիճանի զգալի բարձրացման:

THE HARDENING KINETICS OF EPOXYDIANIC OLYGOMER UNDER THE INFLUENCE OF ISOMERIC *bis*-AMIDES OF *o*-VINYL BENZOIC ACID

T. G. KARAPETIAN, M. V. SHAKARIANTS, G. M. POGHOSSIAN
and S. G. MATSOYAN

The kinetics of epoxydianic oligomer interaction with isomeric *o*-, *m*-, *p*-phenylene *bis*-amides of *o*-vinylbenzoic acid (*o*-PHVBA, *m*-PHVBA, *p*-PHVBA) and with *o*-phenylene *bis*-amide of benzoic acid (*o*-PHBA) as a model compound have been studied. The systems by their activities arrange in a row; *o*-PHVBA > *o*-PHBA > *m*-PHVBA > *p*-PHVBA. Using the model amide it has been shown that the hardening process develops not only as a polycondensation with participation of epoxy-groups but includes also the reactions of double bonds causing the essential rise of glassing temperature.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Saunders T. F., Levy M. F., Serino J. F. — Polymer Sci. A-1, 1937, v 5 № 7, p. 1609
2. Кнунянц М. И., Саламатина О. Б., Акопян Е. Л., Жорина Л. А., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. — ВМС, 1983, А, т. 25, № 9, с. 1993.
3. Николаев А. Ф., Каркозов В. Г., Воробьев О. Л., Тризно М. С., Виноградов М. В. — Пластмассы, 1976, т. 18, № 9, с. 23.
4. Morgan R. J., Mones E. T. — Polymer Preprints, 1930, v. 21, № 22, p. 331.
5. Погосян Г. М., Карапетян Т. Г., Никогосян С. С., Оганесян Д. Н. — Промышленность Армении, 1983, № 8, с. 44.
6. Крылова Л. П., Шемякина Г. И., Подосиновикова О. И. — Лакокрасоч. материалы и их применение, 1966, № 1, с. 807.
7. Погосян Г. М., Карапетян Т. Г., Мацоян С. Г. — ВМС, 1970 Б, № 6, с. 1993.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 705—708 (1988 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 666.3.022 : 621.383

ГИДРОКСОПОЛИМЕРНЫЙ СИНТЕЗ ПОРОШКОВ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА, СКАНДАТА-НИОБАТА СВИНЦА И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

В. Н. ВИГДОРОВИЧ, С. Г. ГРИГОРЯН и Р. М. ШАМСЯЕВ

Московский институт электронной техники

НПО «Камень и силикаты», Ереван

Поступило 26 XI 1986

Для получения сегнетокерамики, удовлетворяющей требованиям современной электронной техники [1], необходимо управление такими