

сильный клей ЭД-20 модифицировали различными низкомолекулярными смолами. Наибольший эффект через 3 ч при 80° достигается введением смолы ОДИ-8Ц, способствующей повышению прочности клея до 17 МПа, а введение остальных добавок не дает ощутимого эффекта, хотя качество клеевого шва улучшается. При повышении температуры отверждения до 100° уже через 6 ч обеспечивается прочность при сдвиге на образцах до 15,0 МПа.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Оганесян Д. Н., Абраамян А. А., Аванесян Э. С., Мкртчян А. Т., Погосян Г. М.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 10, с. 667.
2. Оганесян Д. Н., Абраамян А. А., Киноян Ф. С., Погосян Г. М.—Арм. хим. ж., 1994, т. 47, № 1—2, с. 74.
3. Григорьев А. П., Фростова О. Я.—Лабораторный практикум по технологии пластических масс, М., Высшая школа, т. 1, 1977, с. 239.

*Армянский химический журнал, т. 47, № 1—2, стр. 61—84 (1994 г.)*

УДК 647.872.3/574.675

### ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СТАРЕНИЯ ГЕКСАГИДРО-СИММ-ТРИАЗИНОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПЛЕНОК.

Д. Н. ОГАНЕСЯН, А. А. АБРААМЯН, М. А. ХАЧАТРЯН, Ф. С. КИНОЯН  
и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 9 XII 1989

Известно, что при старении полимерных пленок и покрытий происходят химические превращения и вследствие этого изменяются их физико-механические свойства [1]. Следует отметить также, что высокая химическая, термическая и радиационная стойкость обеспечивают применение полиуретановых пленок (ПП) и покрытий в условиях эксплуатации [2].

В настоящем сообщении нами изучено влияние различных факторов при старении полученных ранее ПП на основе 1-карбэтоксигексагидро-симм-триазина и гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) [3].

Процесс старения ПП изучали методом ИК спектроскопии (спектрометр «UR—20»), динамического термогравиметрического анализа (ДТА) на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей, а также электрическими методами.

ИК спектры исходных ПП (толщина 70 мкм) содержат полосы поглощения 1540, 1640, 1690—1700, 1710, 3340, 3070 см<sup>-1</sup>, характерные для уретановых связей, и 1070, 1120, 1250 см<sup>-1</sup>, характерные для С—О—С и С—О—Н связей. Поглощение карбонильных групп определяется

широкой полосой с двумя максимумами—1710, 1700—1690  $\text{см}^{-1}$ , которые относятся к связанным водородными связями и свободным  $\text{C}=\text{O}$  группам в ПП, соответственно. Область поглощения связанных водородных связей  $\text{N}-\text{H}$ ,  $\text{O}-\text{H}$  групп характеризуется широкой полосой с максимумом 3340  $\text{см}^{-1}$ . Кроме того, в спектре наблюдается плечо при 3340—3520  $\text{см}^{-1}$ , характерное колебаниям свободных  $\text{NH}$  и  $\text{OH}$  групп.

Термостарение ПП осуществляли при 100° 20 ч, при 150° 30 ч, при 200° 52 ч, при 250° 24 ч, на воздухе, и через определенный промежуток времени (после чего не наблюдается изменение в ИК спектрах) снимали их ИК спектры.

ИК спектры термообработанных пленок (100°—20 ч) показывают отсутствие изменений интенсивностей полос поглощений функциональных групп. При нагревании образца (150—12 ч) наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения  $\text{C}=\text{O}$  при 1710  $\text{см}^{-1}$ ,  $\text{C}-\text{O}$ —1250, 1120, 1070  $\text{см}^{-1}$  и  $\text{NH}$  при 3340  $\text{см}^{-1}$ , соответственно. Дальнейшее нагревание пленок (200°—52 ч) приводит к повышению интенсивности полос поглощения при 1710 и плечо 3420, 3520  $\text{см}^{-1}$  с одновременным монотонным снижением интенсивностей полос поглощений за счет диссоциации водородных связей. При нагревании пленок (250°—24 ч) ПП сохраняют 50% исходного количества связанных водородными связями  $\text{NH}$  и  $\text{OH}$  групп.

Исходя из вышеуказанного можно предположить, что в ПП наряду с межуретановыми связями  $\begin{matrix} -\text{NH} \\ \diagdown \\ \text{CO} \dots \text{NH} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$  наблюдается и ассоциация  $\text{NH}$  и  $\text{OH}$  групп с эфирными атомами кислорода.

Определение устойчивости ПП в воздухе при УФ облучении, проведенное с помощью ультрафиолетовой лампы «ПРК—4» в течение 24 ч, показало, что изменение декоративного вида оценивается в 5 баллов по ГОСТ 6992—68, т. е. облученная пленка сохраняет свой первоначальный вид.

Для изучения процесса старения ПП при УФ облучении через каждые 60 мин снимали ИК спектры. Показано, что при облучении пленок в течение 6 ч в полосах поглощения  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{O}-\text{H}$  и  $\text{NH}$  групп наблюдается незначительное изменение интенсивностей полос поглощений указанных групп, не изменяющихся при дальнейшем облучении в течение 24 ч.

Данные ДТА (табл. 1) необлученной и облученной пленок свидетельствуют о том, что термическая деструкция необлученной ПП начинается при 170°, а для облученной—при 140°. В интервале температур 200—250° имеет место резкое увеличение потери массы (~10%). Это, очевидно, является результатом деструкции низкомолекулярных составляющих. В случае облученной ПП потеря массы (10%) происходит в интервале температур 140—500°. Это можно объяснить облегчением диффузии кислорода в эластичную необлученную полимерную пленку и удалением продуктов разложения, а в случае облученной

увеличивается плотность швов, что благоприятствует термостабильности.

При изучении диэлектрических свойств по ГОСТ 64334—71 термообработанных ПП (табл. 2), судя по ходу зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  от продолжительности термообработки ( $100^\circ-20$  ч,  $150^\circ-20$  ч,  $150^\circ-12$  ч), уже в первые 10 ч происходит резкое уменьшение тангенса угла диэлектрических потерь и повышение диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ), что, очевидно, связано с выделением остаточной влаги из системы. Дальнейшее слабое монотонное убывание  $\operatorname{tg} \delta$  свидетельствует о стабилизации процессов старения.

Таблица 1

| Полиуретановая пленка | Термомеханические свойства ПП                   |     |     |      |      |      |      |
|-----------------------|---|-----|-----|------|------|------|------|
|                       | Температура $^\circ\text{C}$<br>Потеря массы, % |     |     |      |      |      |      |
| Необлученная          | 170   | 260 | 251 | 300  | 300  | 400  | 500  |
|                       | 1   | 2,4 | 9,6 | 14,4 | 19,2 | 24,0 | 33,6 |
| Облученная            | 140   | 100 | 250 | 300  | 300  | 400  | 500  |
|                       | 1   | 2,4 | 4,8 | 6,0  | 7,2  | 9,6  | 10,1 |

Таблица 2

Изменение диэлектрических показателей от продолжительности термообработки от 100 до  $250^\circ$

| Время, ч                              | 2   | 4   | 5   | 7,5 | 10  | 20  | 30   | 40  | 50   |
|---------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|------|
| $\operatorname{tg} \delta \cdot 10^3$ | 20  | 18  | 19  | 14  | 4,5 | 4,0 | 3,85 | 3,9 | 3,85 |
| $\epsilon$                            | 0,8 | 0,7 | 0,9 | 3,3 | 3,5 | 3,5 | 3,5  | 3,5 | 3,5  |

Таблица 3

| ПП            | Время разрушения при $20^\circ$ ч |                           |                          |                                     |                          |                          |
|---------------|-----------------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
|               | д. г. вода                        | 2% раствор $\text{HNO}_3$ | 20% раствор $\text{HCl}$ | 20% раствор $\text{H}_2\text{SO}_4$ | 2% раствор $\text{NaCl}$ | 20% раствор $\text{KOH}$ |
| Не облученная | 400                               | 720                       | 720                      | 120                                 | 550                      | 244                      |
| Облученная    | 320                               | 680                       | 660                      | 5,0                                 | 490                      | 123                      |

В табл. 3 представлены результаты влияния воды и различных агрессивных сред на стойкость ПП по [4]. Как видно из этих данных, химическая устойчивость у необлученных лучше в сравнении с облученными ПП, что, по всей вероятности, является результатом неоднородности и нестабильности формирующихся структурных образований облученных пленок.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Зуев Ю. С. — Разрушение полимеров под действием агрессивных сред, М., Химия, 1972, с. 87.
2. Карякина М. И. — Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытий, М., Химия, 1980, с. 115, 127.
3. Оганесян Д. Н., Абраамян А. А., Шакарянц М. В., Кикоян Ф. С., Погосян Г. М. — Арм. хим. ж., 1994, т. 47, № 1—2, с.
4. Карякина М. И. — Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий, М., Химия, 1977, с. 142.

*Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 84—87 (1994 г.)*

УДК 647.872.3/874/875.

### МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ ИЗОЦИАНУРОВОГО РЯДА

#### V. ОДНОУПАКОВОЧНЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ КЛЕИ НА ОСНОВЕ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ 1,3,5-ТРИС-(КАРБОКСИМЕТИЛ)-ИЗОЦИАНУРАТА

Д. Н. ОГАНЕСЯН, Р. Дж. ДАНИЕЛЯН, А. Дж. ГЕВОРКЯН, А. Т. МКРТЧЯН  
и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 9 XII 1993

Известно, что высокая активность аминовых отвердителей эпокси-олигомеров не позволяет готовить одноупаковочные клеи, а при использовании ангидридных или дицианамидных отвердителей полученные клеи, хотя и отличаются высокой коррозионной стойкостью, однако отверждение с их помощью протекает при сравнительно повышенных температурах [1—2].

С целью получения одноупаковочных клеевых композиций нами синтезированы аммониевые соли на основе трикарбоновой кислоты изоцианурового ряда взаимодействием 1,3,5-трис-(карбоксиметил)-изоцианурата (I) с различными аминами в мольном соотношении 1:3, соответственно, согласно методике [3]. В качестве аминов были использованы: пиридин (а), пиперидин (б), анилин (в), бензиламин (г), м-аминофенол (д). Полученные соли II а—д представляют собой белые порошки, растворимые в воде и полярных растворителях.

Их состав и строение подтверждены данными элементного анализа и ИК спектров, а индивидуальность — методом ТСХ (табл. 1).

Синтезированные соли II использовали в качестве отвердителей для эпоксициануровой смолы ЭД—20.

Оптимизацию состава клеевых композиций и режима склеивания проводили по параметру оптимизации предела прочности при сдвиге ( $\sigma$ ) пластин стали—3.

Изучена кинетика отверждения ЭД—20 с помощью II а (табл. 2). Из таблиц видно, что высокая прочность при сдвиге обеспечивается