

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ 3(5)-МЕТИЛПИРАЗОЛЬНЫМ ПОЛИХЕЛАТОМ ЦИНКА

Э. Г. ДАРБИНЯН, С. В. АЛАЯН, С. Е. ВОСКАНОВ,
Ф. С. КИНОЯН и М. С. МАЦОЯН

Всесоюзный научно-исследовательский институт комплексного
электрооборудования, Ереван
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 II 1983

Изучены процесс отверждения эпоксидной диановой смолы ЭД-22 3(5)-метилпиразольным полихелатом цинка (ППЦ) и свойства полученных компаундов. Показана возможность использования ППЦ в электротехнической промышленности в качестве отвердителя.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 4.

Эпоксидные смолы благодаря высоким механическим и электрофизическим свойствам нашли широкое применение в электротехнике. Технология переработки и свойства отвержденных эпоксидных смол во многом определяются типом используемых отвердителей.

Современная термореактивная изоляция высоковольтных электрических машин базируется на использовании эпоксидных смол и отвердителей ангидридного типа. Недостатком таких отвердителей, усложняющим технологию изготовления изоляции, является относительно высокая химическая активность при обычных температурах, что приводит к сравнительно быстрому нарастанию вязкости и сокращению жизнеспособности эпоксидной композиции. Этот недостаток стимулирует поиски новых отвердителей, обладающих повышенной жизнеспособностью. В этом плане представляет интерес исследование в качестве отвердителя диановых эпоксидных смол технически доступного 3(5)-метилпиразольного полихелата цинка (ППЦ) [1].

В настоящей работе проведено исследование процесса отверждения эпоксидной смолы ЭД-22 с помощью ППЦ в сравнении с используемым в электротехнической промышленности отвердителем—*изо*-метилтетрагидрофталевым ангидридом (*изо*-МТГФА).

Жизнеспособность композиции контролировалась периодическими измерениями вязкости компаундов при соответствующей температуре. Образцы компаундов выдерживались во времени в термостате при 80 и 100°. При данных температурах вязкость компаунда становится достаточной для того, чтобы обеспечить стабильность процесса пропитки изоляционных конструкций.

На рис. 1 приводятся результаты сравнительного исследования вязкости компаундов в зависимости от времени выдержки. Как видно из кривых, компаунды с ППЦ можно отнести к композициям с высокой жизнеспособностью в противоположность *изо*-МТГФА.

Процесс отверждения изучался методом ИК спектроскопии. Было найдено, что характерные частоты валентных колебаний пиразольного цикла ($1582, 1538 \text{ см}^{-1}$) после комплексообразования смещаются в сторону низких частот ($1505, 1490 \text{ см}^{-1}$).

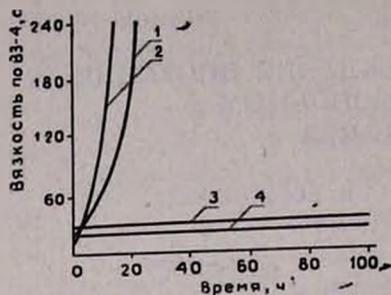


Рис. 1. Изменение вязкости оксидных композиций во времени: 1 — изо-МТГФА при 80° , 2 — изо-МТГФА при 100° , 3 — ППЦ при 80° , 4 — ППЦ при 100° .

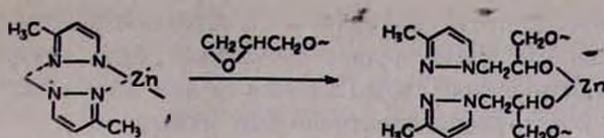
Частота валентного колебания ν_{N-H} (3200 см^{-1}) исходного лиганда в полихелате не обнаружена, и вместо деформационных колебаний δ_{N-H} (663 и 612 см^{-1}) появляются новые полосы при 675 и 648 см^{-1} , которые, по всей вероятности, можно приписать валентным колебаниям цинк-азот ($Zn-N$) связи [2].

Для наблюдения за процессом отверждения (композиция с содержанием 2 вес. % ППЦ) была выбрана частота валентных колебаний эпоксидной группы ($CH-CH_2$) при

915 см^{-1} . Как и следовало ожидать (табл.), оптическая плотность поглощения при 915 см^{-1} во времени уменьшается и уже через 8–10 ч в процессе участвует 78% эпоксидных групп, а через 21 ч происходит практически полное исчезновение этой полосы. Для выяснения отверждающего действия ППЦ проводили спектральное исследование процесса отверждения в аналогичных условиях в присутствии 16,6 вес. % ППЦ. При этом количественный контроль осуществляли измерением, наряду с частотой эпоксигруппы при 915 см^{-1} , оптической плотности полосы поглощения валентных колебаний $Zn-N$ связи при 648 и 675 см^{-1} . Из данных таблицы видно, что при увеличении количества отвердителя процесс отверждения значительно ускоряется и уже за 6 ч степень превращения эпоксигруппы составляет 85%.

Одновременно в процессе отверждения имеет место уменьшение оптической плотности $Zn-N$ связи при 648 и 675 см^{-1} , причем в течение первых четырех часов в процессе участвует 22–35% от исходного количества ППЦ, после чего расхода отвердителя не наблюдается. Таким образом, спектральным анализом можно быстро и точно определить оптимальное количество предлагаемого отвердителя и регулировать процесс отверждения эпоксидных смол.

На основании полученных данных можно предположить, что эпоксидные группы вступают во взаимодействие с отвердителем с разрывом связи азот-металл и образованием алколюлятов цинка, которые являются активными центрами трехмерной полимеризации. С другой стороны, не исключена возможность участия в акте инициирования также пиридинового азота пиразольного ядра путем взаимодействия с эпоксидной группой в присутствии протонодонорных соединений (остаточная влага) согласно [3] с образованием новых активных центров полимеризации.



Найденное время отверждения, по данным ИК спектроскопии, (~ 20 ч) при содержании ППЦ 2 вес. %, совпадает (18—21 ч) с результатом по исследованию проводимости (ρ_v) и диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) в процессе отверждения (рис. 2).

Таблица

Изучение процесса отверждения ЭД-22 ППЦ методом ИК спектроскопии

Время, ч	Оптическая плотность			
	2 вес. % ППЦ	16,6 вес. % ППЦ		
		D_{915}	D_{915}	D_{675}
0	—	6,75	1,66	1,47
2	5,60	1,73	1,10	1,17
4	2,77	1,19	1,09 (65%)	1,15 (78%)
6	2,00	1,02 (15%)	1,07	1,13
8	1,50	следы	1,09	1,13
10	1,26 (22%)	—	1,09	1,15
12	1,15	—	1,09	1,15
14	1,03	—	1,09	1,15
16	1,03	—	1,09	1,15
21	следы	—	1,09	1,15

Для оценки термоокислительной устойчивости эпоксидных компаундов, отвержденных ППЦ и *изо*-МТГФА, был проведен динамический термогравиметрический анализ (ТГА). Для контроля изучено также поведение отвердителя ППЦ в условиях ТГА.

По данным ТГА (рис. 3), разложение ППЦ с потерей массы начинается при 340° , что проявляется в виде сильного экзотермического эффекта на кривой ДТА. Дальнейшее повышение температуры (выше 400°) приводит к интенсивному разложению комплекса, что четко проявляется в виде двух экзо-эффектов на кривой ДТА.

Сравнение термоокислительного разложения компаундов, отвержденных ППЦ и *изо*-МТГФА, показывает, что начала температур разложения их лежат при 280 и 270° , соответственно. При дальнейшем повышении температуры скорость потери массы компаунда, отвержденного ППЦ, меньше, чем отвержденного *изо*-МТГФА. Так, при 450° потеря массы первого составляет 50, а второго—65%.

Таким образом, результаты ТГА позволили установить, что термоокислительная устойчивость эпоксидных компаундов, отвержденных ППЦ, несколько выше, чем компаундов, отвержденных с помощью *изо*-МТГФА.

Следует отметить, что хорошая воспроизводимость свойств компаундов, отвержденных ППЦ, делает возможным использование последнего в электротехнической промышленности для получения изоляционных систем и конструкций электрических машин.

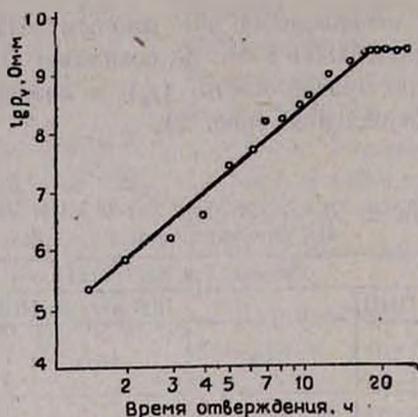


Рис. 2. Зависимость удельного объемного сопротивления (ρ_v) от времени отверждения смолы ЭД-22 с помощью ППЦ (2 вес. %).

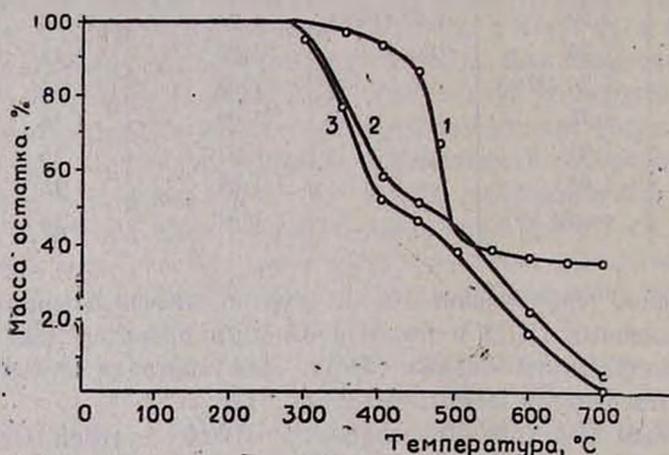


Рис. 3. Кривые потерь массы ППЦ (1), эпоксидной смолы отвержденной ППЦ (2) и *изо*-МТГФА (3).

Экспериментальная часть

Эпоксидную смолу ЭД-22 очищали перегонкой, использовали фракцию с т. кип. $230^{\circ}/1$ мм, эпоксидное число 25,3. ППЦ получали по методике [1], *изо*-МТГФА использовали продажный препарат. Вязкость композиций измеряли вискозиметром ВЗ-4. ИК спектры снимали на спектрометре UR-20 в области $600-3660$ см⁻¹. Отверждение эпоксидной смолы в присутствии ППЦ проводили между кристаллами КВг в термостате при 180° . Оптическую плотность определяли методом базовой линии [4].

ДТА проводили на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) на воздухе, скорость нагрева $10^{\circ}/мин$, масса образцов 50—90 мг.

Удельное объемное электрическое сопротивление определяли на тераомметре Е6-13 (класс точности 4) с пределами измерений 10^2 — 10^{14} Ом. Тангенс угла диэлектрических потерь определяли мостом переменного тока Р-571 (класс точности 0,1) с пределами измерений 40— 10^4 пФ.

ՅԻՆԿԻ 3(5)-ՄԵԹԻԼՊԻՐԱԶՈԼԱՑԻՆ ՊՈԼԻԽԵԼԱՏՈՎ ԷՊՕՔՍԻԴԱՑԻՆ ԽԵՃԵՐԻ ՊԼԻԵՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Է. Կ. ԴԱՐԲԻՆԻԱՆ, Ս. Վ. ԱԼԱՅԱՆ, Ս. Ե. ՎՈՍԿԱՆՈՎ, Ֆ. Ս. ԿԻՆՈՅԱՆ և Մ. Ս. ՄԱՏՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված են էԴ-22 էպօքսիդիանային խեժի պնդեցման պրոցեսը ջինկի 3(5)-մեթիլպիրազոլային պոլիխելատով (ՑՊՊ) և ստացված կոմպատնդները հատկությունները, ծույց է սրված ՑՊՊ-ի օգտագործման հնարավորությունը էլեկտրատեխնիկական արդյունաբերությունում իբրև պնդեցուցիչ:

INVESTIGATION OF THE HARDENING PROCESS OF EPOXY RESINS BY ZINC 3(5)-METHYLPYRAZOLIC POLYCHELATES

E. G. DARBINIAN, S. V. ALAYAN, S. E. VOSKANOV, F. S. KINOYAN
and M. S. MATSOYAN

The hardening process of epoxy dianic resins (ED-22) by zinc 3(5)-methylpyrazolic polychelate (PPZ) and certain properties of the compounds thus obtained have been determined. It has been shown that PPZ may be used as an hardener in electrotechnical industry.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Дарбинян, М. А. Элиазян, Г. А. Элиазян, А. А. Сапкян, Р. Я. Муший, С. Г. Маджоян, Авт. свид. СССР № 602512, Булл. изобр., № 14 (1978).
2. К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, Изд. «Мир», М., 1966, стр. 292.
3. П. П. Куш, Б. А. Камаров, Б. А. Розенберг, ВМС, А21, 1697 (1979).
4. И. Дехант, Р. Дани, В. Киммер, Р. Шмольке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, Изд. «Химия», М., 1976, стр. 22.

Армянский химический журнал, т. 36, № 4, стр. 255—259 (1983 г.)

УДК 616.462 : 678].03 : 617

ПОЛУЧЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ САМОКЛЕЮЩИХСЯ ДВУХСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Г. А. ЧУХАДЖЯН, И. Х. ГЕВОРКЯН, С. А. КАРАПЕТЯН и Э. С. ГАБРИЕЛЯН

Ереванский медицинский институт

Поступило 22 II 1983

Разработан способ получения двухслойной биосовместимой самоклеющейся полимерной пленки на основе производных поливинилового спирта с добавлением пластификаторов. Пленка по своим физико-химическим и медико-биологическим свойствам (нетоксичность, слабая тканевая реакция и др.) может найти широкое применение в различных областях медицины.

Библ. ссылок 15.