

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 (σ) пластин стали—3.

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

при использовании отвердителя 10 масс. % к ЭД—20 при температуре отверждения 180° в течение 10 ч. Отверждение ЭД—20 остальными солями проведено в найденном для соли II оптимальном режиме. Некоторые свойства полученных клеевых соединений приведены в табл. 3.

Таблица 1

Выходы и некоторые свойства солей II

Соли II	Выход, %	Т. пл., °С	R_f^*	Содержание N, %	
				найденно	вычислено
а	88,0	247—249	0,76	15,17	15,55
б	83,6	195—197	0,78	15,35	15,04
в	80,5	209—202	0,77	15,07	14,42
г	82,0	195—197	0,81	13,00	13,46
д	71,1	281—282	0,90	13,54	13,32

* Элюент—спирт—а. ст. н (1:1).

Таблица 2

Изменение прочности при сдвиге клеевого соединения (отвердитель IIа) от продолжительности отверждения при различных температурах

Темп., °С	Масс., %	$\sigma_{сдв.}$ МПа при вр. отв. ч							
		2	3	5	6	7	10	14	15
150	10	—	—	11,5	13	15	18	17	16
180	10	—	—	13	14	18	27	23	22
200	10	16	15,6	16,5	16	15,5	13	—	—
180	15	8	10	13	13,2	12,5	10	—	—
200	15	13	16	15,5	15,3	15	8	—	—

Таблица 3

Некоторые свойства клеевых соединений: отвердитель 10 масс. %, температура отверждения 180°, продолжительность отверждения 10 ч

Отвердитель II	Глубина отверждения, %	Прочность при сдвиге, МПа	Жизнеспособ. композиции до отлипа, сут	Жизнеспособ. композиции, сут
а	89,0	26,7	90	360
б	90,1	20,65	90	360
в	87,5	14,9	90	360
г	91,7	15,4	90	360

На примере ЭД—20 и IIа при указанном выше режиме отверждения методом ИК спектроскопии в тонком слое показано, что через 5 ч нагрева в спектре композиции наблюдается заметное уменьшение ин-

тенсивностей полос поглощений, характерных для оксиранового цикла и R_3N^+ при 920 и 2700—2250 $см^{-1}$, соответственно, которые достигают максимума при нагреве 10 ч. При этом глубина отверждения клеевой композиции составляет 99%, а прочность клеевого соединения—26,75 МПа. С уменьшением интенсивностей полос поглощения отмеченных групп в спектре появляются новые полосы при 1710—1720 (-C-O-C-) и 1110 $см^{-1}$ (-C-O-C). Появление последней, по-видимому, является результатом полимеризации эпоксидных групп, катализируемой наличием в системе третичных атомов азота [4].

В связи с тем, что использованные отвердители II содержат устойчивое изоциануровое кольцо, представляло интерес изучить влияние термостарения на их диэлектрические свойства. Оказалось, что клеевые соединения на основе ЭД—20 и II_а значительно устойчивы к термостарению, воздействию воды и органических растворителей в сравнении с контрольным образцом (табл. 4, 5). Исследование зависимости диэлектрических потерь ($tg\delta$) от температуры клеевого соединения (отвердитель II) позволило уточнить режим отверждения ЭД—20 дополнительной обработкой в течение 6 ч при 220°. Температура стеклования (T_c) при этом возросла с 84 до 164°.

Таблица 4

Влияние продолжительности термостарения на прочность клеевых соединений (А) и на отношении прочности после термостарения к исходной (Б); I—отвердитель II_а—10 масс. % к ЭД-20; 2-МГФА*—65 ма с. % к ЭД-20

Время, ч	Композиция 1 (А)		Композиция 2 (Б)	
	$\sigma_{сд.}$	$\sigma/\sigma_{исх.}$	$\sigma_{сд.}$	$\sigma/\sigma_{исх.}$
30	27	0,8	10,5	0,72
60	20	0,73	6,5	0,62
90	19	0,72	6	0,48
120	23	0,73	5,5	—

* МГФА—изометилтетрагидроимидазольный ангидрид.

Последующая термообработка при 220° практически не влияет на T_c , однако к 90-му часу масса уменьшается на 1,6% и, если согласно экстракционному анализу исходный образец отвердился на 97,47%, то в первом приближении 0,93% низкомолекулярной фракции пошло на структурирование полимера.

Экспериментальная часть

1,3,5-Трис-(карбоксиметил)-изоцианурат (1) синтезировали по методике [5].

Общий метод получения аммониевых солей трикарбоновой кислоты изоцианурового ряда. К раствору 0,002 моля 1,3,5-трис-(карбоксиме-

тил)-изоцианурата в 2 мл сухого этилового спирта при встряхивании и температуре 50° быстро прибавляли раствор 0,003 моля очищенного амина в 1 мл сухого этилового спирта. Смесь перемешивали 30 мин при этой температуре, затем охлаждали до 20° и отфильтровывали, промывали сухим эфиром и сушили при 50° (5 мин) до постоянной массы.

Таблица 5

Линии продолжительности воздействия воды, ацетона и бензола при 20° на прочность клеевых соединений (А) и на отношение прочности после воздействия к исходной композиции (Б). Отвердитель П₃—10 масс. % к ЭД-20; МТГФА-65 масс. % к ЭД-20

Ср ла	$\tau_{ср}$, МПа, время отв., ч				$\tau_{к}/\tau_{исх.}$, время отв., ч			
	2,5	5	15	30	2,5	5	15	30
к о м п о з и ц и я (А)								
вода	26	24	20	15	1	0,9	0,75	0,62
ацетон	25,5	20	15,5	14	1	0,88	0,61	0,5
бензол	25,1	25,1	25,1	25	1	0,91	0,97	0,97
к о м п о з и ц и я (Б)								
ацетон	15,1	15	14	—	1	0,95	0,85	0,5
бензол	16	15	14	—	1	0,98	0,97	0,97

Температуру плавления смесей П определяли на микронагревательном столике «Voetius» с наблюдательным устройством «РНМК—05». ИК спектры снимали на спектрометре «Spercord-75-IR». Образцы отбирали через каждые 30 мин для спектрометрического исследования. ТСХ определяли на пластинах «Silufol», проявитель—пары йода. Прочность на разрыв определяли на разрывной машине «Е—10» (по ГОСТ 11262—30).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Петрова А. П. — Термостойкие клеи. М., Химия, 1977, 198 с.
2. Кардашов Д. А. — Конструкционные клеи. М., Химия, 1980, 288 с.
3. Серенсон У., Кембел Т. — Препаративные методы химии полимеров. М., ИЛ, 1963, с. 81.
4. Сорокин М. Ф., Шодс Л. Г., Оносови Л. А. — Лакокрасочные материалы и их применение, 1979, № 2, с. 10.
5. Раquin А. М. — Вст., 1949, т. 82, р. 112.