

М.М. Братичак, О.Т. Астахова, О.В. Шуст, Т.І. Червінський,
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

ПЕРОКСИДНИЙ ФЛУОРВМІСНИЙ ОЛІГОМЕР З КАРБОКСИЛЬНОЮ ГРУПОЮ

© Братичак М.М., Астахова О.Т., Шуст О.В., Червінський Т.І., 2009

Вивчена за температури 313, 323, 333 К кінетика взаємодії пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-20 з флуорвмісним спиртом, що містить карбоксильні групи, у присутності бензилтриетиламонію хлористого. Синтезовано пероксидний флуорвмісний олігомер з карбоксильною групою ПФОК. Структура ПФОК підтверджена ІЧ-спектральними дослідженнями. Показано можливість використання ПФОК як активного структуруючого агента епокси-олігоестерних композицій на основі епоксидної смоли ЕД-24 і олігоестеракрилату ТГМ – 3.

Kinetics of interaction between ED-20 epoxy resin derivative with carboxyl group and fluorine-containing alcohol has been studied at 313, 323, 333 K in the presence of triethylammonium chloride. Peroxy fluorine-containing oligomer with PFOC carboxy group has been synthesized. PFOC structure has been confirmed by IR-spectra. The possibility of PFOC application as active crosslinking agent for epoxy-oligoester compositions based on ED-24 epoxy resin and TGM-3 oligoesteracrylate has been shown.

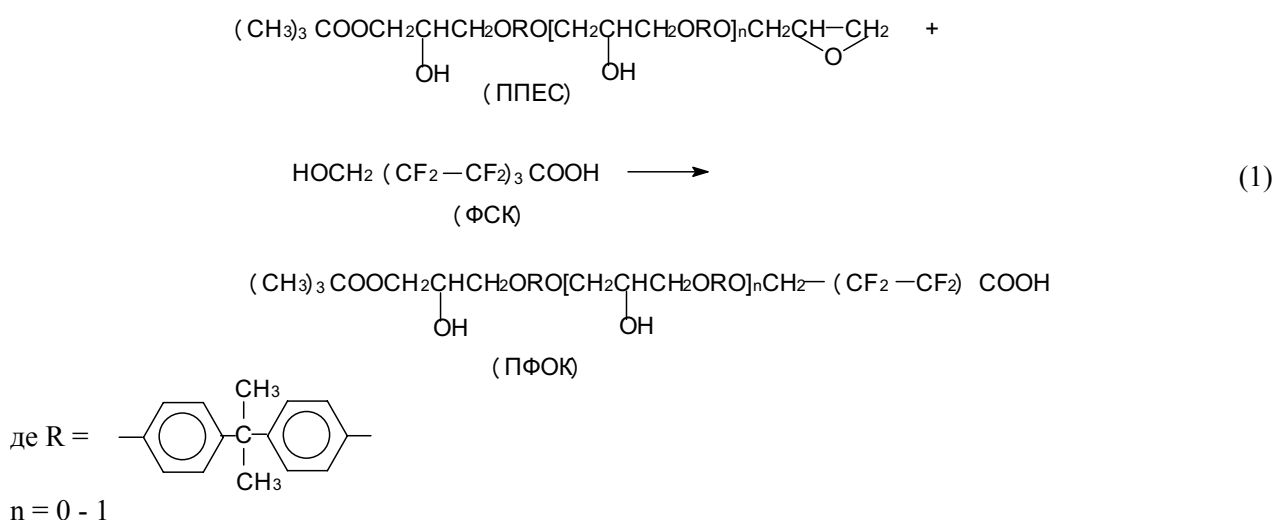
Постановка проблеми. Олігомери, що містять лабільні -О-О- групи, порівняно з низькомолекулярними пероксидами характеризуються більшою стабільністю під час зберігання та є безпечнішими під час їх використання. Останніми роками для синтезу пероксидних олігомерів (ПО) використовують як вихідні сполуки епоксидні смоли різної будови [1]. Синтезовані на основі епоксидних смол ПО порівняно з вихідними сполуками є термореактивними продуктами і тому під час нагрівання утворюють вільні радикали. Це дає змогу використовувати такі ПО як ініціюючі агенти у процесах полімеризації та структурування полімерних композиційних систем [2, 3]. З іншого боку, ПО на основі епоксидних смол внаслідок достатньо великого ланцюга, який, крім того, містить бензольні кільця та вторинні гідроксильні групи, у процесах формування просторово-зшитих структур можуть виконувати роль модифікуючого агента.

З усіх відомих ПО, синтезованих на основі епоксидних смол, на особливу увагу заслуговують сполуки, молекули яких одночасно містять лабільний -О-О- зв'язок та залишкову епоксидну групу. Це дає змогу використовувати такі ПО для модифікації властивостей виробів на основі промислових епоксидних смол. Водночас для покращання властивостей виробів необхідно, щоб полімери містили інші атоми, зокрема силіцій, флуор, бор тощо. Це дає змогу регулювати як фізико-механічні, так і теплові характеристики полімерних виробів. Для кращого регулювання властивостей виробів на основі полімерів важливо, щоб, крім вищевказаних атомів, молекули олігомерів (полімерів) містили пероксидні групи. Це дасть змогу, з одного боку, проводити структурування полімерних сумішей за радикальним механізмом, а з іншого, – включати у просторово-зшиту систему молекули сполуки, що містять ненасичені подвійні зв'язки.

Аналіз досліджень і публікацій. У літературі описані борорганічні полімери, використання яких підвищує фізико-механічні та теплові характеристики виробів на основі епоксидних смол [4]. Введення у структуру смоли, що містить реакційні епоксидні групи, атомів хлору, броду і фосфору надає виробам тепло-, термо- та вогнестійкості [5]. Присутність у полімерній композиції силіційвмісних сполук дає змогу знизити водопоглинання, підвищити морозостійкість, хімічну і термічну стійкість [6]. Покращання експлуатаційних властивостей досягається також внаслідок введення в епоксидну композицію кубових залишків одержання флуорованих спиртів-теломерів та флуоретерів [7]. Водночас наведені вище способи покращання експлуатаційних властивостей виробів не завжди є достатньо ефективними, оскільки сполуки, що містять гетероатом, можуть не входити у структуровану сітку. Так, зокрема, сполуки, що містять атоми флуору, в полімерній композиції на основі діанової епоксидної смоли ЕД-20 виконують роль пластифікатора і не входять до структури зшитої епоксидної смоли [7]. Це викликає погіршення фізико-механічних характеристик виробів впродовж тривалого часу як при експлуатації, так і під час нагрівання. Олігомери, які б одночасно містили лабільні -О-О- зв'язки та атоми флуору, в літературі не описані.

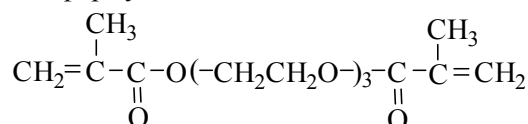
Мета роботи – розробити спосіб синтезу на основі доступної епоксидної смоли ЕД-24 олігомеру, який би одночасно містив атоми флуору та реакційноздатні пероксидну та карбоксильну групи. Такі олігомери можуть бути використані як активні структурувальні та модифікувальні добавки до епоксидно-олігоестерних композицій.

Експериментальна частина. Синтез пероксидного флуорвмісного олігомера з карбоксильною групою (ПФОК) можна подати таким рівнянням:



Вихідні речовини. Пероксидну похідну епоксидної смоли (ППЕС) отримували за відомою методикою [8], враховуючи епоксидну смолу ЕД-20 з молекулярною масою (Mn) 390 г/моль й епоксидним числом (е.ч.) 20,1 % та гідропероксиду трет-бутилу із вмістом головного продукту 89 %. Для ППЕС знайдено: Mn 470 г/моль, е.ч. 9,2 та вміст активного кисню [O]_{акт} 2,45 %. Флуорвмісний спирт з карбоксильними групами (ФСК) використовували без додаткового очищення із вмістом основного продукту 99,1 %. Каталізатором реакції був бензилтриетиламоній хлористий (БТЕАХ). Діанову епоксидну смолу ЕД-24 (е.ч. 24 %) використовували без додаткового очищення.

Олігоестеракрилат ТГМ-3 формули



застосовували промисловий. Для нього визначено: M_n 280 г/моль. Поліетиленполіамін (ПЕПА) – технічний без додаткового очищення.

Методика проведення кінетичних досліджень. Процес одержання ПФОК проводили у тригорлому реакторі з механічним перемішуванням, обладнаному термометром і зворотним холодильником. У реактор завантажували розчин ППЕС у 2-пропанолі і ФСК. Реакційну суміш термостатували до потрібної температури (313, 323 або 333 К) та за неперервного перемішування додавали 60 %-й водний розчин БТЕАХ у кількості 15,0 % в розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи ППЕС. Контроль за перебігом реакції проводили за зміною концентрації епоксидних груп у реакційному середовищі. Для цього через певні однакові проміжки часу відбирали проби об'ємом 0,5 мл та визначали в них вміст епоксидних груп за методикою [9]. Окремо визначали кислотність розчину внаслідок розчинення проби в ацетоні та титрування 0,1 н. розчином КОН. Розрахунок концентрації епоксидних груп здійснювали за виразом:

$$[C]_{\text{еп. гр}} = \frac{(V_x - (V_p - V_k)) \cdot N \cdot K}{0,5} \quad (\text{моль/л}),$$

де $[C]_{\text{еп. гр}}$ – концентрація епоксидних груп у розчині, моль/л; V_x – кількість 0,1 н. розчину КОН, що був витрачений на титрування “холостої проби”, мл; V_p – кількість 0,1 н. розчину КОН, що був витрачений на титрування “робочої проби”, мл; V_k – кількість 0,1 н. розчину КОН, що був витрачений на визначення “кислотності розчину”, мл; N – нормальність розчину гідроксиду калію; K – поправковий коефіцієнт до 0,1 н. розчину гідроксиду калію.

Отримані експериментальні результати були використані для побудови графічних залежностей, з яких визначали ефективні константи швидкостей перебігу реакції. Інтерпретацією отриманих результатів в координатах рівняння Арреніуса $\log(K) = f(1/T)$ визначали ефективну енергію активації реакції.

Методика синтезу ПФОК. ПФОК синтезували у тригорлому реакторі з механічним перемішуванням, обладнаному зворотним холодильником і термометром. У реактор завантажували 31,0 г ППЕС і 27,6 г ФСК. Продукти розчиняли у 200 мл 2-пропанолу. Реакційну масу термостатували до 323 К, після чого у реактор додавали 2,2 г 60 %-го водного розчину БТЕАХ. Тривалість синтезу становила 14 год. Після закінчення процесу реакційну масу охолоджували та переносили у склянку з дистильованою водою. Після промивання від каталізатора олігомер висушували спочатку на повітрі, потім за температури 323 К й залишкового тиску до постійної маси. Визначали вихід олігомеру, вміст епоксидних та карбоксильних груп [9], активного кисню [10] та молекулярну масу ПФОК.

ІЧ-спектри отриманих продуктів були записані на спектрофотометрі “Specord M 80” у розчині ацетону.

Дослідження структуруючої активності ПФОК. Структуруючу активність вивчали за вмістом гель-фракції та твердістю полімерних плівок. Для цього композиції готували перемішуванням компонентів до однорідних в'язких розчинів, які наносили на скляні пластини стандартного розміру. Плівки, витримані за кімнатної температури впродовж 24 год, були структуровані за певної температури. Після закінчення процесу структурування визначали їх твердість на маятниковому приладі М-3. Подрібнені зразки екстрагували в екстракторі Сокслета ацетоном та визначали у них вміст гель-фракції.

Результати досліджень та їх обговорення. Вихідна смола ППЕС, крім лабільних -О-О- зв'язків, містить реакціоздатну епоксидну групу, яка, як свідчать дані [11], здатна взаємодіяти із речовинами, що містять рухомий атом водню. У нашому випадку – це ФСК, який одночасно містить рухомий атом водню у гідроксильній та карбоксильній групах. Взаємодія між епоксидною

та карбоксильною групами у відсутності каталізатора можлива тільки за температури 393 К і вище [11]. Але за такої температури можливе розкладання лабільних пероксидних груп, що містяться у вихідній ППЕС [12]. Тому з метою зменшення температури реакції між епоксидною групою смоли ППЕС та ФСК було обрано як каталізатор бензилтриетиламонійхлорид.

З метою розроблення методики синтезу ПФОК на основі ППЕС і ФСК було вивчено кінетику перебігу реакції за різних температур, отримані результати показано на рис. 1 і 2.

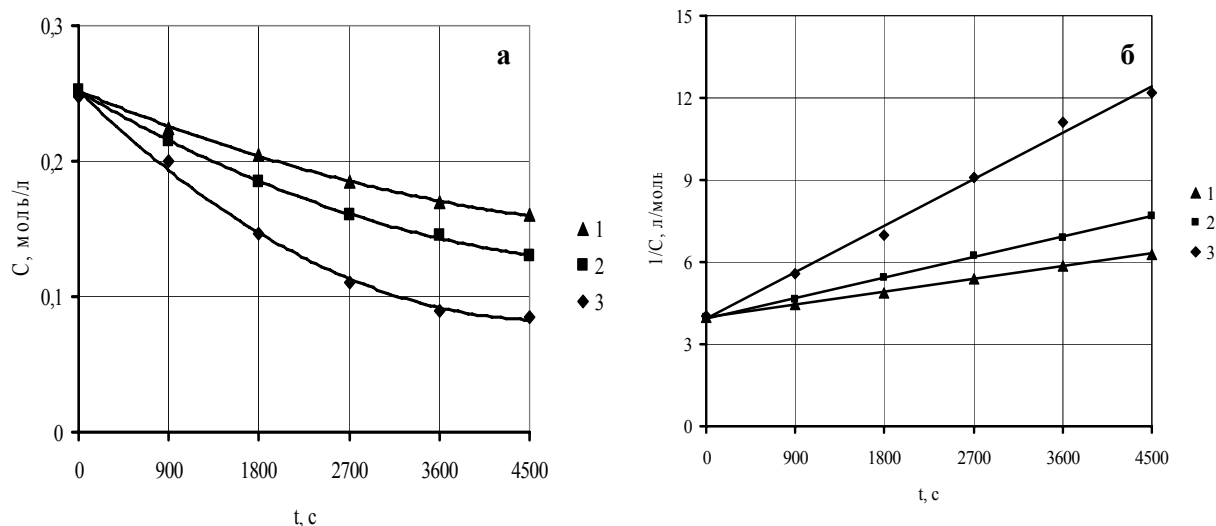


Рис. 1. Кінетичні криві зміни концентрації епоксидних груп (а) та їх анаморфози в координатах $1/[C]-t$; (б) для реакції взаємодії ППЕС і ФСК у середовищі 2-пропанолу за температури 1 – 313 К; 2 – 323 К; 3 – 333 К

З рис. 1 знаходимо, що ефективні константи швидкості реакції між ППЕС і ФСК у середовищі 2-пропанолу в присутності як каталізатора БТЕАХ відповідно становлять $(0,5; 0,8; 1,9) \cdot 10^{-3}$ л/(моль·с) за 313, 323, 333 К відповідно. Причому підвищення температури до 333 К призводить до значного збільшення швидкості реакції. Але із врахуванням того, що вихідна смола ППЕС містить нестабільні $-O-O-$ зв'язки, рекомендованою температурою для синтезу є 323 К.

Обробка отриманих констант швидкостей реакції та побудова залежностей в координатах $\log(K) = f(1/T)$ (рис. 2) дали змогу визначити енергію активації реакції, яка має значення 55,38 кДж/моль.

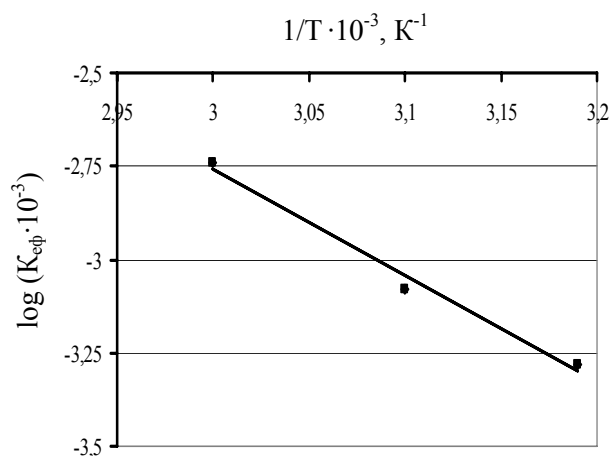


Рис. 2. Залежність $\log(K)$ від $1/T$ для реакції взаємодії ППЕС з ФСК у середовищі 2-пропанолу

Отримані результати дали змогу запропонувати методику синтезу ПФОК, яку наведено в експериментальній частині. Згідно з цією методикою ПФОК одержують з виходом 78 %. У синтезованій сполуці відсутні епоксидні групи. Вміст активного кисню становить 1,70 %, карбоксильних груп – 4,14 %. Молекулярна маса, визначена в діоксані криоскопічним методом, становила 820 г/моль.

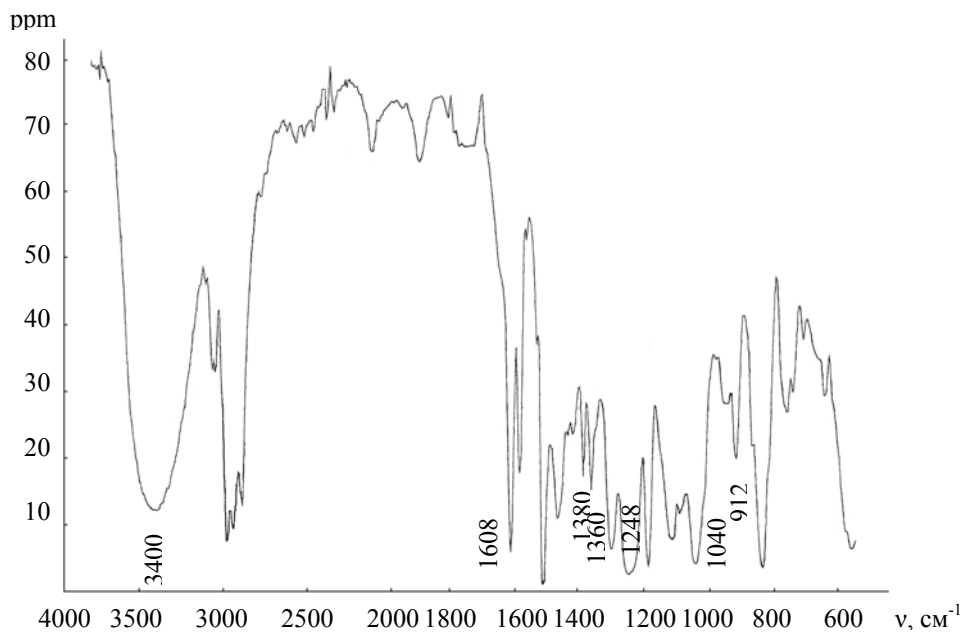


Рис. 3. ІЧ-спектр ППЕС

Наведені вище результати вказують на те, що у присутності БТЕАХ як каталізатора, реакція між ППЕС та ФСК відбувається внаслідок приєднання до епоксидної групи смоли гідроксильних груп ФСК із збереженням карбоксильних груп за рівнянням (1). Для підтвердження цього припущення були записані ІЧ-спектри як вихідної ППЕС, так і синтезованої ПФОК (рис. 3 і 4). Порівнюючи ІЧ-спектри вихідної смоли та синтезованого олігомера, встановлено, що вони не є ідентичними.

У ППЕС знайдено смугу поглинання при 912 cm^{-1} , що належить до валентних коливань епоксидного кільця (рис. 3). Присутність пероксидних груп у вихідній смолі доведено присутністю дублета деформаційних коливань у смузі поглинання при $1380\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$, яка ідентифікує гем-диметильні коливання $(\text{CH}_3)_2\text{COO}^-$ групи у вихідній смолі. Присутність гідроксильних груп доведена смугою поглинання при 3400 cm^{-1} , що належить до валентних коливань гідроксильних груп.

У спектрі ПФОК (рис. 4) відсутня смуга поглинання при 912 cm^{-1} , що свідчить про повну заміну епоксидних груп на флуорвмісні фрагменти. ПФОК містить пероксидні групи, на що вказує дублет $1384\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$. Флуорвмісні фрагменти доведені присутністю смуги поглинання при 1212 cm^{-1} . Вільна карбоксильна група у ПФОК підтверджена інтенсивною смугою поглинання при 1776 cm^{-1} , яка відповідає валентним коливанням – $\text{C}=\text{O}$ зв'язку в карбоксильній групі. У синтезованому олігомері спостерігається як зменшення інтенсивності смуги поглинання при 3368 cm^{-1} , що характеризує валентні коливання гідроксильної групи, так і її зміщення в бік менших величин. Отримані результати підтверджують думку про те, що приєднання ФСК до ППЕС відбувається внаслідок взаємодії епоксидної групи вихідної смоли з первинною гідроксильною групою ФСК.

Синтезований ПФОК є універсальним структурувальним агентом композиційних полімерних матеріалів, оскільки містить лабільний – $\text{O}-\text{O}-$ зв'язок та вільні функційні групи – гідроксильну й карбоксильну.

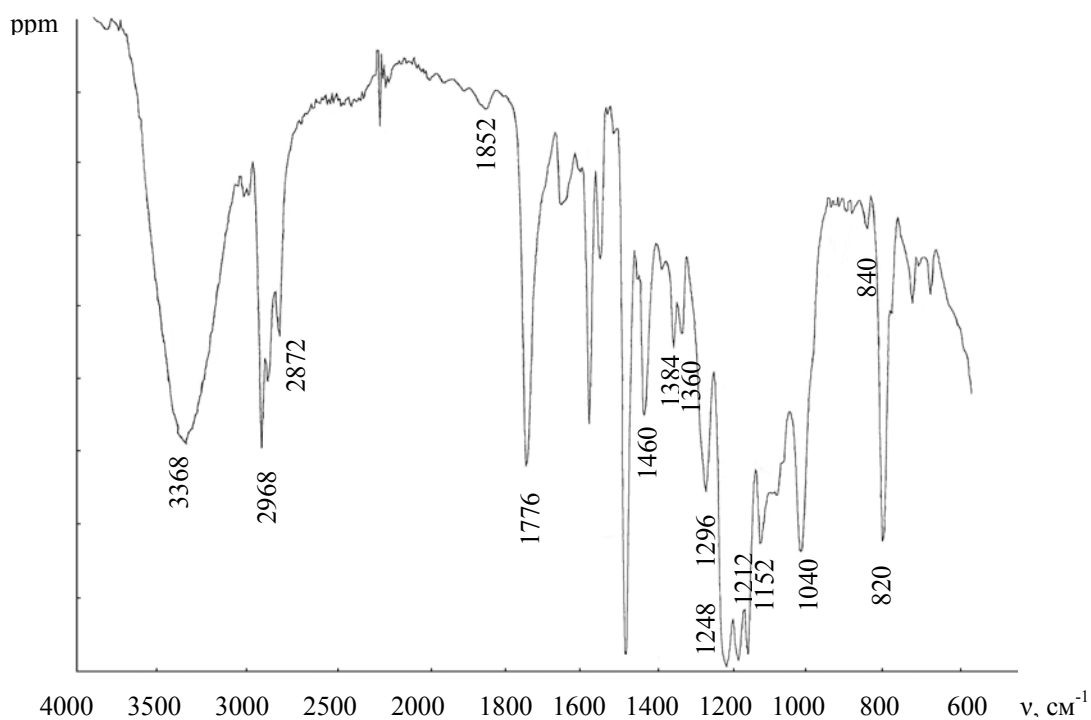


Рис. 4. ІЧ-спектр ПФОК

Структурувальну активність ПФОК вивчали в композиціях, склад яких наведено у табл. 1

Таблиця 1

Склад полімерних композицій

Компонент, мас. частини	Композиція		
	I	II	III
Смола ЕД-24	100,0	90,0	75,0
ПФОК	-	10,0	25,0
ТГМ – 3	10,0	10,0	10,0
ПЕПА	16,8	15,2	12,6

Структурування проводили за методикою, описаною вище. Для зменшення в'язкості композиції був використаний олігоестеракрилат ТГМ-3. Отримані результати подано у табл. 2.

Таблиця 2

Залежність вмісту гель-фракції і твердості плівок композицій від складу суміші і тривалості структурування за температури 403 К

Номер композиції	Показник	Значення показника за час структурування, хв					
		24 год за кімнатної температури	15	30	45	60	75
I	G	60,2	64,5	90,7	94,1	95,3	98,7
	T	0,00	0,19	0,37	0,49	0,55	0,57
II	G	72,7	89,6	95,5	96,6	98,4	98,4
	T	0,04	0,26	0,38	0,45	0,58	0,59
III	G	78,5	92,6	96,1	96,1	96,1	96,2
	T	0,11	0,66	0,77	0,80	0,81	0,85

Примітка: G – вміст гель-фракції, %; T – твердість плівок за М-3, відн. од.

Як бачимо з табл. 2, у полімерній суміші ПФОК збільшує як твердість плівок, так і вміст гель-фракцій у них. Композиція I, яка не містить ПФОК, під час структурування впродовж 24 год за кімнатної температури залишається липкою, причому вміст гель-фракції є значно меншим порівняно з композиціями II і III, що містять у своєму складі ПФОК. Це вказує на те, що за кімнатної температури у композиції I внаслідок присутності ПЕПА відбувається тільки структурування епоксидної смоли ЕД-24. Олігоестеракрилат ТГМ-3 залишається неструктурованим. У випадку композицій II і III, крім структурування, внаслідок взаємодії молекул ПЕПА з ЕД-24 відбувається розклад пероксидних груп ПФОК з утворенням вільних радикалів, які викликають тривимірну полімеризацію олігоестеракрилату. Під час структурування за температури 403 К у всіх композиціях відбувається подальше утворення нерозчинних продуктів: у композиції I – внаслідок термічної тривимірної полімеризації ТГМ-3, у композиціях II і III – внаслідок подальшого розкладу –О–О– зв'язків в ПФОК і полімеризації ТГМ-3. Це дає змогу значно підвищувати як твердість плівок, так і вміст нерозчинних продуктів у суміші. Причому твердість композиції III вже за 15 хв структурування за температури 403 К є достатньою для експлуатації матеріалу. Збільшення вмісту ПФОК у полімерній композиції приводить до зростання кількості лабільних груп, які можуть викликати тривимірну полімеризацію ТГМ-3. Отримані результати вказують на те, що синтезований олігомер, який містить атоми флуору, може бути використаний як активний структурувальний агент епокси-олігоестеракрилатних композицій.

Висновки. Хімічною модифікацією пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-24 флуорвмісним спиртом, що містить карбоксильні групи, з використанням як каталізатора триетилбензиламоній хлористого, отримано олігомер з фрагментами атомів флуору, лабільними –О – О– зв'язками та вільними карбоксильними групами. Синтезований олігомер може бути рекомендований як структурувальний агент епокси-олігоестеракрилатних композицій.

1. Братичак М.М., Братичак Мих. Мих. Пероксидні похідні епоксидних смол. – Львів: Вид-во НУ “Львівська політехніка”, 2003. – 236 с. 2. Братичак М.М., Червінський Т.І., Гагін М.Б., Намєсник Я., Кропідловська А. Структурування епокси-олігоестерних сумішей в присутності пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-20 // Укр. хім. журн. – 2006. – Т. 72, № 7. – С. 58 – 63. 3. Братичак М.М., Кутень О.І., Гагін М.Б. Формування шишких структур на основі епоксиолімерних композицій // Укр. хім. журн. – 2005. – Т. 71, № 6. – С. 124 – 127. 4. Майоров Д.Н., Дьякова Н.А., Верхунов С.М., Кольцов Н.И. Синтез и свойства боруретансодержащих эпоксидных смол и полимеров на их основе // Пласт. массы. – 2003. – № 5. – с. 31 – 33. 5. Салахов М.С., Умаева В.С., Алиханова А.И. Огнестойкие эпоксидные композиции // Пласт. массы. – 2008. – № 7. – С. 12 – 13. 6. Суменкова О.Д., Лебедева Е.Д., Осипчук В.С. Композиционные материалы “холодного” отверждения на основе ЕД-20, модифицированные кремний – элементорганическими соединениями // Пласт. массы. – 2003. – № 12. – с. 18 – 21. 7. Назаров В.Г., Кондратов А.П., Платонов А.В., Столяров В.П., Астахов П.А. Влияние фторорганических модификаторов на свойства эпоксидных композиций // Пласт. массы. – 2007. – № 7. – С. 34 – 36. 8. Червінський Т.І., Братичак М.М. Вивчення реакції хімічної модифікації діанової епоксидної смоли ЕД-20 гідропероксидом трет-бутилу в присутності 18-краун-6 // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2003. – № 488. с. 179 – 182. 9. Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. Практикум по химии и технологии пленкообразующихся веществ. – М.: Химия, 1971. – 264 с. 10. Антоновский Л.В., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. – М.: Химия, 1978 – 309 с. 11. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы / Пер. с нем. – Л.: Госхимиздат, 1962. – 933 с. 12. Братичак М.М., Червінський Т.І. Вивчення термічного розкладу пероксидних похідних епоксидних смол у розчині // Укр. хім. журн. – 2007. – Т. 73. – № 1–2. – С.64 – 67.