

Таблиця 8

Вплив масового співвідношення сумішей димерів та олігомерів фракції C_5 : фракція C_9 на вихід і показники НПС ($T=473$ К; $\tau=7$ год.; $C_{in}=0,05$ моль/л, ініціатор – ПДТБ)

Мас.співідн. олігомер. фр. C_5 :фр. C_9	P , МПа	P олігомер., кг/м ³	Вихід НПС, % мас.	$T_{рази}$ НПС, К	БЧ НПС, г $Br_2/100$ г	Колір НПС, мг $I_2/100$ см ³	Мол. маса НПС
6:1	1,1	977	42,3	358	87	15	620
2,5:1	0,8	980	43,0	356	81	15	630
1:1	0,7	981	43,2	358	78	15...20	670
1:2,5	0,6	982	41,3	359	72	20	690
1:6	0,4	985	39,8	357	69	20...30	710

Визначено оптимальні умови синтезу співолігомерної НПС: концентрація ініціатора – 0,05 моль/л; температура реакції – 473 К; тривалість – 7 год. Одержана НПС відзначається хорошим кольором та підвищеною ненасиченістю і її можна використовувати для одержання високоякісних лакофарбових матеріалів.

1. Порівняльна оцінка одержання нафтополімерних смол ініційованою та термічною полімеризацією. Є.М. Мокрий, Б.О. Дзіняк, Б.І. Будзан // Доп. АН України. 1993. № 6. С. 124-126. 2. Полімеризація фракції C_9 у присутності монопероксиду. Б.О. Дзіняк, Б.І. Будзан, Є.М. Мокрий // Доп. АН України. 1993. № 8. С. 131-133.

УДК 678.643

МОДИФІКОВАНІ ГІДРОПЕРОКСИДАМИ ЕПОКСИДНІ СМОЛИ І КАУЧУКОВМІСНІ СУМІШІ НА ЇХ ОСНОВІ

© Лілія Базиляк, Михайло Братичак, Вратіслав Духачек*, 2000
Державний університет “Львівська політехніка”, кафедра технології переробки нафти та газу

* Інститут хімії полімерів, м. Прага, Чехія

У роботі показана можливість одержання модифікованих гідропероксидами епоксидних смол на основі продукту ЕД-22, а також вивчено структурування ними рідкого каучуку “KRASOL-LB”. Встановлено, що модифіковану гідропероксидами епоксидну смолу ЕД-22, яка містить у своїй структурі вільні пероксидні групи, можна використовувати для формування полімерних сіток на основі епоксид-каучуковмісних сумішей.

The possibility of obtaining a modified with hydroperoxides epoxy resins based on product ED-22 has been shown. Crosslinking of liquid rubber named “KRASOL-LB” with modified resins was studied. It has been determined, that modified epoxy resins containing free peroxy groups in their structure can be used for networks formation on the basis of epoxy-rubber blends.

Раніше було показано, що під час хімічної модифікації епоксидних смол гідропероксидами в присутності гідроксиду калію [1] або трифтористого бору

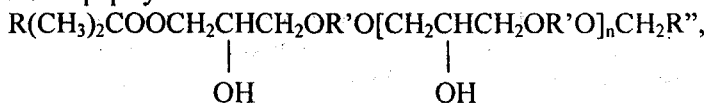
[2] отримують олігомери, що містять лабільні пероксидні групи. Такі сполуки застосовують як структуруючі агенти ненасичених поліефірних і нафтополімерних смол [3, 4]. Утворення продуктів тривимірної структури в композиціях, що містять пероксидні похідні епоксидних смол, відбувається за рахунок розкладу —О—О— зв'язків з утворенням вільних олігорадикалів, які ініціюють формування зшитої полімерної сітки [3].

У роботі показана можливість одержання модифікованих гідропероксидами епоксидних смол на основі продукту ЕД-22 і вивчено процес структурування ненасичених еластомерів в їх присутності.

Модифікацію гідропероксидами епоксидної смоли ЕД-22 здійснювали відповідно з розроблено нами методикою [5]. Вихідна епоксидна смола мала молекулярну масу (M_n) 340, епоксидне число (е.ч.) 22,5 % і показник заломлення n_d^{20} 1,5689.

Гідропероксид трет-бутилу (ГПТБ) був синтезований за методом, використаним у роботі [6], і мав характеристику: вміст активного кисню $[O]_{\text{акт}}$ 15,64 % (теор. $[O]_{\text{акт}}$ 17,74 %), вміст основного продукту 88,0 %. Гідропероксид ізопропілбензолу (ГППБ) отримували за методом [7] і для нього: вміст активного кисню $[O]_{\text{акт}}$ 9,94 % (теор. $[O]_{\text{акт}}$ 10,52 %), вміст основного продукту в ГППБ 94,5 %. Як каталізатор реакції одержання пероксидних похідних смоли ЕД-22 використовували бензилтриетиламоній хлористий (БТЕАХ) марки "чда" у вигляді 60 %-го водного розчину. Співкаталізатором реакції слугував 40 %-ий водний розчин гідроксиду калію. Співвідношення БТЕАХ до КОН становило 4:1 ваг. частин.

Модифікацію епоксидної смоли ЕД-22 ГПТБ або ГППБ проводили в тригорлому реакторі при 50 °С у середовищі толуолу. Кількість БТЕАХ становила 15,0 % мольних в розрахунку на 1 г-екв епоксидної групи смоли. Для реакції використовували надлишок гідропероксиду (1,5 моля в розрахунку на 1 г-екв епоксидної групи смоли). Реакційну суміш після витримання впродовж 20 год. промивали водою до нейтральної реакції і відганяли під вакуумом (температура бані не вище 45 °С) азеотроп "вода-толуол". Модифіковану гідропероксидом смолу виділяли переосадженням її з толуолу петролейним ефіром. Висушування кінцевого продукту від розчинника здійснювали у вакуум-сушильній шафі при 45 °С і отримували модифіковані епоксидні смоли формули



де $R = \text{CH}_3-$ або C_6H_5- ;

$R' = -\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-$;

$R'' = -\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OO}(\text{CH}_3)_3, -\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OO}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5-$ або $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$;

OH

OH

O

$n=0-1$.

Характеристики пероксидних похідних епоксидних смол (смола I і II) наведені в табл. 1.

Як еластомерний компонент епокси-каучуковмісних сумішей використовували низькомолекулярний рідкий полібутадієн "Krasol-LB" без функціональних груп з (Mn) 3000, синтезований у науковій лабораторії хіміко-технологічного інституту м. Праги (Чехія). Молекула рідкого полібутадієнового каучуку складалася із 1,2- та 1,4-транс і 1,4- цис-бутадієнових зв'язків.

Таблиця 1

Характеристики модифікованих гідропероксидами епоксидних смол

Позначення смоли	Гідропероксид	Характеристики пероксидних смол		
		(Mn)	[O] _{акт.} %	Е.ч., %
Смола I	ГПТБ	660	1,7	9,9
Смола II	ГППБ	770	2,1	4,6

Примітка. (Mn) була визначена кріоскопічним методом у діоксані.

Склад епокси-каучуковмісних композицій наведений у табл. 2.

Композиції готували перемішуванням компонентів сумішей при кімнатній температурі, які наливанням наносили на знежирені скляні пластинки. Структурування вивчали при 150-170 °С впродовж 1,5 год. Контроль над структуруванням здійснювали за зміною твердості плівок, що визначалася при кімнатній температурі на маятниковому приладі М-3, а також за зміною процентного вмісту гель-фракції. Екстракцію подрібнених зразків проводили в апараті Сокслета ацетон-хлороформовою сумішшю впродовж 12 год. Співвідношення хлороформу до ацетону становило 3:2 об'ємних частин.

Таблиця 2

Склад композицій на основі рідкого каучуку "Krasol-LB"

Компонент	Вміст компонента, ваг. частин								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
"Krasol-LB"	25,0	75,0	50,0	50,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0
Смола I	75,0	25,0	-	-	-	-	-	-	-
Смола II	-	-	50,0	-	25,0	-	-	-	25,0
Смола ЕД-22	-	-	-	50,0	-	25,0	25,0	25,0	-
ГППБ	-	-	-	-	-	-	5,0	5,0	5,0
ПЕПА	-	-	-	-	1,0	1,0	1,0	-	-
БМА	-	-	-	-	40,0	40,0	40,0	-	-

Примітка. ПЕПА – поліетиленполіамін, БМА – бутілметакрилат.

Отримані результати зі структурування епокси-каучуковмісних композицій наведені в табл. 3.

Як засвідчили результати досліджень (табл. 3), збільшення кількості пероксидної смоли в суміші до 75 ваг. частин (композиція I), порівняно з композицією II, в якій вміст смоли I становить 25 ваг. частин, не спричиняє зростання гель-фракції. Це можна пояснити в'язкістю системи і появою, так званого, "ефекту клітки". Пероксидні групи в смолі I під час нагрівання розкладаються, але не здатні ініціювати тривимірну полімеризацію еластомеру за подвійними зв'язками, оскільки утворені під час розкладу радикали вступають між собою в реакцію рекомбінації.

Порівнюючи структурування композицій I, II, III, які склалися з різних за природою кінцевих пероксидних фрагментів, встановлено, що зшиті суміші, які містили пероксидні смоли з кумольними групами, характеризуються дещо меншим вмістом гель-фракції і нижчою твердістю. Це свідчить про більшу термічну стабільність пероксидних груп у смолі II, отриманої модифікацією епоксидної смоли ЕД-22 молекулами ГППБ.

Пониження температури структурування до 150 °С призводить до зменшення як вмісту гель-фракції в композиції, так і твердості отриманих плівок на її основі. Так, композиція III впродовж 45 хв. залишається розчинною в органічних розчинниках і лише за 1 год. кількість продуктів просторово-зшитої будови досягає 30 %. Аналогічні результати отримані і при вивченні твердості плівок. Це ще раз підтверджує стабільність пероксидних груп в смолі II при 150 °С впродовж 30-45 хв.

Під час вивчення структурування композиції, яка містить модифіковану смолу (композиція III), а також суміші на основі вихідної епоксидної смоли (композиція IV) знайдено, що композиція IV з каучуком "Krasol-LB" зшитих структур не утворює. Це підтверджує дані [8], які свідчать, що для формування просторово-зшитих сіток на основі еластомерів і епоксидних смол необхідні каучуки з функціональними групами, наприклад, карбоксильними, гідроксильними, амініними та іншими. Під час нагрівання композиції III (аналогічно композиції I і II) відбувається розклад пероксидних груп з утворення вільних олігорадикалів, які спричиняють тривимірну полімеризацію каучуку "Krasol-LB" за подвійними зв'язками, причому модифікована смола II входить у структуру зшитої сітки. Про це свідчить збільшення твердості плівок на основі такої композиції. В композиції IV, що складається з епоксидної смоли ЕД-22 і каучуку "Krasol-LB", містяться тільки вільні епоксидні групи, які в цих умовах без затверджувача не здатні формувати структури зшитої будови. Тому були проведені дослідження встановлення можливості використання в таких системах поліетиленполіаміну (ПЕПА) як структуруючого агента (композиція IV). З метою створення однорідної системи в композицію додатково вводилили активний розчинник – бутілметакрилат (БМА).

Для порівняння вивчали системи, в яких замість смоли ЕД-22 використовували модифіковану смолу II (композиція V). Смола II, як свідчать дані, наведені в табл. 1, крім –O–O– груп, має в своїй структурі залишкові епоксидні групи. Це дасть змогу додатково їх використати для формування зшитих структур за допомогою ПЕПА.

Результати, наведені в табл. 3 (композиція V і VI), свідчать, що наявність епоксидних груп смоли ЕД-22 дозволяє отримувати тривимірні структури. Однак, при цьому в зшиту сітку, на відміну від композиції V, не входять молекули каучуку. На це вказують результати екстракції подрібнених зразків (відбувається практично повне вимивання молекул каучуку) і невисока твердість плівок в композиції VI, порівняно з композицією V.

Для залучення молекул каучуку "Krasol-LB" в тривимірну сітку додатково вводили ГППБ до структурирующего агента смоли ЕД-22 ПЕПА; роль якого зводиться до зшивання еластомеру за подвійними зв'язками (композиція VII), в результаті збільшується вміст гель-фракції в композиціях без підвищення твердості плівок. У цьому разі має місце окрема зшивка складових композиції VII. ПЕПА призводить до структуривання тільки епоксидної смоли ЕД-22, у той час як ГППБ спричиняє тривимірну співполімеризацію молекул БМА з молекулами ненасиченого каучуку. Кожний з компонентів суміші є зшитим, однак, вони не зв'язані між собою в єдину полімерну сітку.

Для визначення значення гідропероксиду в структуриванні сумішей досліджували композиції VIII і IX, до складу яких додатково був введений тільки ГППБ. Результати, наведені в табл. 3, свідчать, що в композиції VIII під час структуривання беруть участь тільки молекули каучуку. На це вказує низька твердість плівок. У композиції IX ініціаторами формування полімерних сіток служать як смола II, так і ГППБ. Це, з одного боку, призводить до збільшення гель-фракції в таких системах, однак, твердість плівок при цьому зростає незначно.

Отже, на підставі проведених досліджень встановлено, що модифіковану гідропероксидами епоксидну смолу ЕД-22, яка містить в своїй структурі вільні пероксидні групи, можна використовувати для формування епоксикаучуковмісних сумішей. Модифікована смола під час нагрівання утворює вільні радикали, що ініціюють процес тривимірної полімеризації каучуку, причому фрагменти смоли входять в структуру полімерної сітки, і, зрозуміло, підвищують твердість плівок на основі каучуку "Krasol-LB".

1. Michael Bratychak, Witold Brostow. *Synthesis and Properties of Peroxy Derivatives of Epoxy Resins Based on Bisphenol A. 1. Effects of the Presence of Inorganic Bases.* // *Polymer Engineering and Science.* 1999, Vol.39., N 8, p.1541-1549. 2. Братычак М.Н., Медведевских Ю.Г., Бычков В.А., Пучин В.А. Химическое модифицирование смолы ЭД-20 трет-бутилгидропероксидом в присутствии эфира трёхфтористого бора. // *Укр. хим. журн.* 1988. Т. 54. N 2. С. 211-215. 3 Кучер Р.В., Братычак М.Н. Олигополиэфирные композиции на основе функциональных пероксидных олигомеров. // *Пластические массы.* 1985. N 2. С. 45-46. 4. Michael Bratychak, Oleg Grynyshyn, Lilia Bazylyak, Vratislaw Duchacek. *Epoxidized Petroleum Polymeric Resins Synthesis and Polyblends Compounding.* // *Plasty a kaucuk.* 1999. Vol. 36. N 1. P. 6-9. 5. Братичак М.М., Базиляк Л.І., Марк Дж. Абаді. Вивчення реакції взаємодії гідропероксиду ізопропілбензолу з епоксидною смолою ЕД-22 в присутності четвертинних солей амонію. // *Доповіді НАН України.* 1998. N 10. С. 148-150. 6. Milas N.A., Surgenor D.M. *Studies of Organic Peroxides. t-Butyl Hydroperoxide and Di-t-Butyl Peroxide.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1946. Vol. 68. N 2. P. 205-206. 7. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений. // *Химия.* 1979. 392 с. 8. Шварц А.Г., Динзбург Б.Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. // *Химия.* 1972. 224 с.