

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ЕПОКСИУРЕТАНІВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНИХ ТА АЛІФАТИЧНИХ ЦИКЛОКАРБОНАТНИХ ОЛІГОМЕРІВ

Валентина Сисюк, Андрій Філіпович, Володимир Грищенко
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Україна, 02160, Київ, Харківське шосе, 48, e-mail: oligomer8@bigmir.net

Модифікація епоксидіанових полімерів трифункційним олігоциклокарбонатом (ОЦК) та отримання внаслідок амінолізу циклокарбонатної групи епоксидуретанів (ЕУР) розглядалась авторами раніше [1-3]. Було встановлено, що із збільшенням частки циклокарбонатного олігомеру в композиції ступень перетворення епоксидних (ЕГ) і циклокарбонатних (ЦК) груп змінюється немонотонно [3]. Показано також, що міцність при розриві та адгезійна міцність модифікованих епоксидних систем зростає, що пов'язано з підвищенням ступеня перетворення ЕГ і збільшенням частки гідроксиуретанових фрагментів у структурі полімеру [1,3].

Раніше автори припускали [2], що ефективними модифікаторами можуть бути біфункціональні ОЦК. Отже метою роботи було оцінити вплив таких модифікаторів на властивості епоксидних сіток. Зокрема становило інтерес вивчити особливості формування епоксидуретанових систем на основі біфункціональних ОЦК.

Об'єктом дослідження було вибрано епоксидіанову смолу DER-331 (23,2 % ЕГ). Як біфункціональні ОЦК використовували синтезовані нами дициклокарбонат 1,4-бутандіолу (ЦК ДГЕБД, 49,3 % ЦК груп) і дициклокарбонат діетиленгліколю (ЦК ДЕГ-1, 42,5 % ЦК груп) згідно методики [2].

Для вивчення в'язкопружної поведінки одержаних зразків використовували метод динамічного механічного аналізу (ДМА) [3]. Модулі пружності та механічних втрат, а також коефіцієнт механічних втрат зразків вимірювали на динамічному механічному аналізаторі Q800 (TA Instruments, США). Дослідження проводили в режимі розтягування на частоті 10 Гц в температурному інтервалі від -150 до 150°C. Швидкість нагріву складала 2°C/хв. Температуру склування визначали за положенням максимуму на температурній залежності модуля втрат. Процес тверднення епоксидного та циклокарбонатного олігомерів вивчали методом ІЧ-спектроскопії. Дослідження проводили на приборі "Тензор-37" з перетворенням Фурь'є (фірма «Брукероптик», Німеччина). Визначали інтенсивність смуг поглинання функціональних груп з віднесенням смуг до внутрішнього стандарту – смуги поглинання 2972 см⁻¹, що є характерною для аліфатичних С-Н зв'язків (метод площин).

Співвідношення золь-гель фракції визначали шляхом екстракції зразків в органічному розчиннику в апараті Сокслета. Як органічний розчинник використовували ацетон. Золь-фракцію аналізували методом ІЧ-спектроскопії для двох режимів тверднення полімерів: режим I - 25°C/14 діб, режим II - 25°C/14 діб + 100°C / 5 год. Густина зразків вільних плівок визначали за допомогою методу гідростатичного зважування [4]. Вимірювання проводили у середовищі ізооктану. Точність вимірювання маси приладом становить 0,0001 г. Вміст ЦК груп визначали методом хімічного аналізу згідно [5].

Становило інтерес дослідити взаємодію синтезованих ОЦК з аліфатичними амінами на прикладі діетилентріаміну (ДЕТА). Тверднення ОЦК проводили стехіометричною

кількістю ДЕТА і 0,5 стехіометрії ДЕТА. У разі кількості ДЕТА 0,5 стехіометрії через 1 добу реагує 35% ЦК груп і реакція повільно продовжується впродовж 35 діб. Якщо взаємодіє стехіометрична кількість ДЕТА, то реакція з ЦК ДГЕБД і ЦК ДЕГ-1 відбувається досить швидко (рис. 1). Через 1 добу ступінь перетворення ЦК груп для ЦК ДЕГ-1 становить 94 %, а для ЦК ДГЕБД – 70%. Відмітимо, що для обох ОЦК не спостерігається поява гелю в системі, продукти реакції являють собою мазеподібні речовини. Зазначимо, що функціональність обох ОЦК менше 2 [6], а ступінь перетворення ЦК груп в реакції з ДЕТА досить висока. Враховуючи наявність у композиції системи уретанових, амініх і гідроксильних груп, для яких характерний розвинений набір водневих зв'язків [7], можна припустити, що в процесі реакції внаслідок підвищеної в'язкості і специфічної взаємодії відбувається формування олігомерних молекул невеликої молекулярної маси, що не утворюють полімерну сітку.

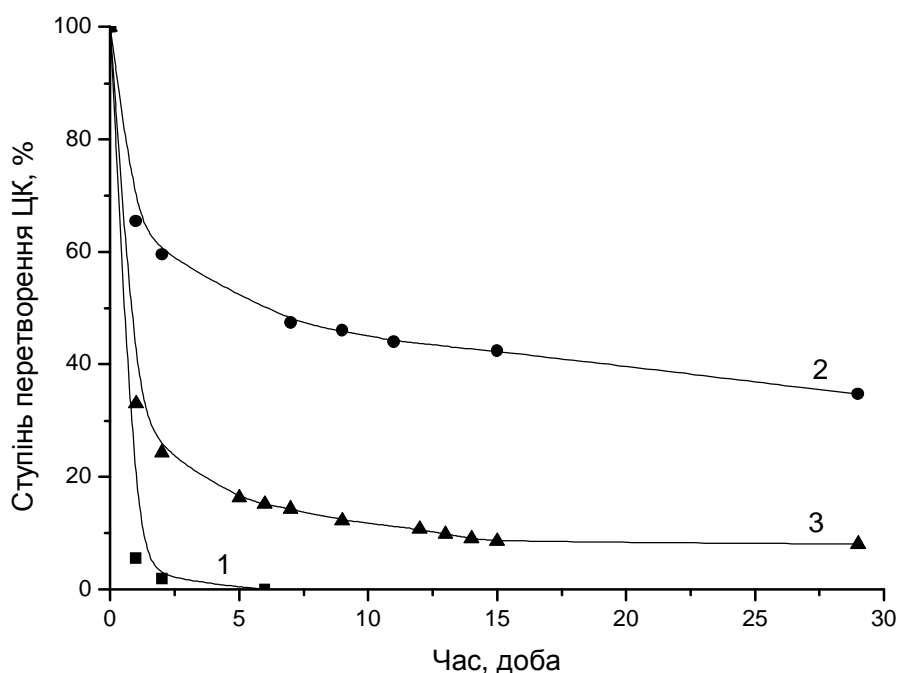


Рис. 1. Кінетичні криві тверднення ОЦК:
 1 – ЦК ДЕГ-1+ДЕТА; 2 – ЦК ДЕГ-1+0,5стех.ДЕТА; 3 – ЦК ДГЕБД+ДЕТА

Таким чином, отримані у відсутності розчинників ОЦК легко вступають в реакцію з аліфатичними амінами, які містять первинну аміногрупу, що знаходиться біля первинного і вторинного атома вуглецю, з утворенням уретанових олігомерів.

Отримані ОЦК були використані для модифікації епоксидного полімеру на основі епоксидіанової смоли DER-331. Суміш олігомерів затверджували стехіометричною кількістю ДЕТА, в результаті чого утворюються ЕУР системи. Кількість ДЕТА розраховували з урахуванням взаємодії з ЕГ та ЦК групами згідно даних роботи [8]. В присутності ЦК ДГЕБД спостерігаємо збільшення швидкості та кінцевого ступеня перетворення ($\alpha_{\text{пр}}$) епоксидних груп, що зумовлене каталітичною дією уретанової і гідроксильної груп [1-2], яка утворюється при взаємодії ЕГ і аміногрупи (рис. 2, 3). Зі збільшенням вмісту ЦК ДГЕБД зменшується швидкість перетворення ЦК груп. Залежність кінцевої $\alpha_{\text{пр}}$ ЦК груп

від співвідношення олігомерів носить складний характер, що є наслідком ряду процесів, які відбуваються при формуванні сітчастого полімеру. Спочатку зі збільшенням частки ЦК ДГЕБД відбувається зменшення кінцевої $\alpha_{\text{пр}}$, потім її збільшення і при співвідношенні DER-331:ЦК ДГЕБД = 60:40 відбувається практично повне перетворення ЦК груп в уретанові, потім кінцева $\alpha_{\text{пр}}$ знову зменшується.

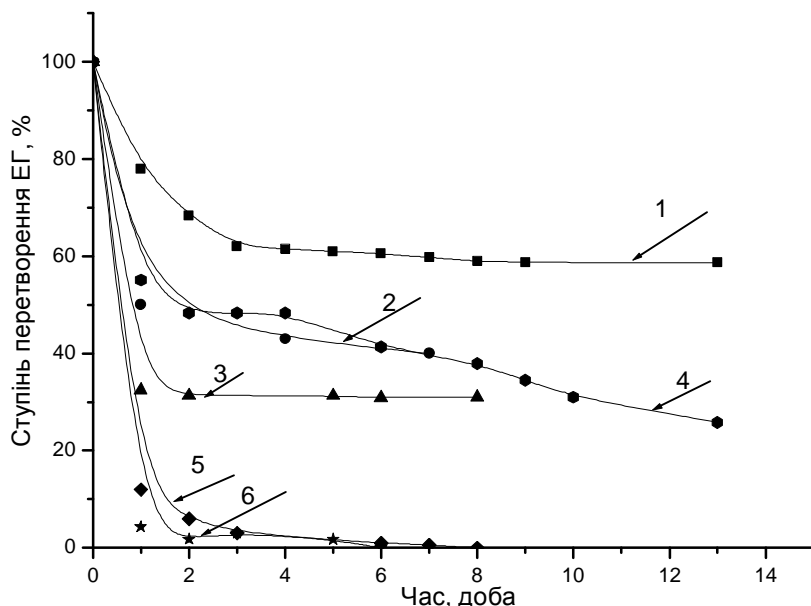


Рис. 2. Кінетичні криві перетворення ЕГ: 1 – DER-331+ДЕТА, 2 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 90:10 +ДЕТА, 3 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 80:20 +ДЕТА, 4 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 60:40 +ДЕТА, 5 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 40:60 +ДЕТА, 6 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 30:70 +ДЕТА

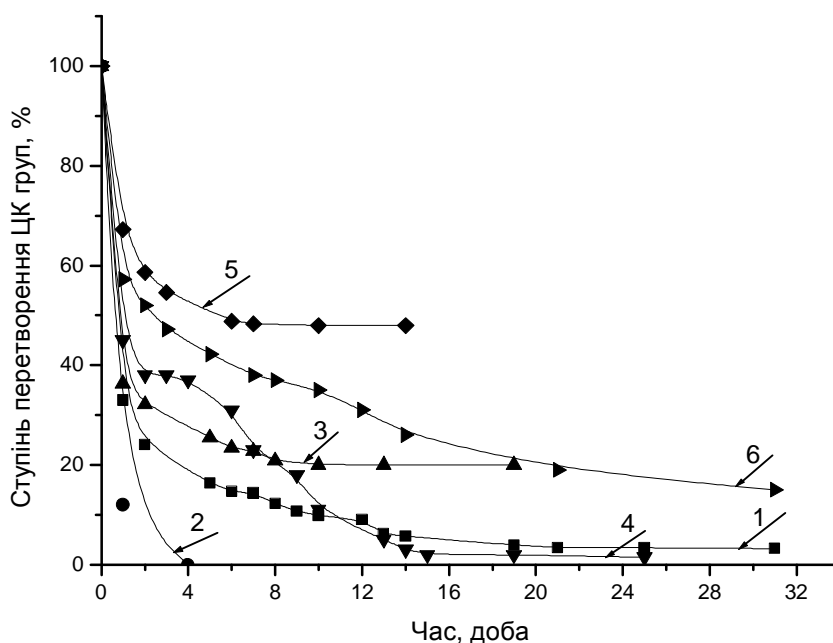


Рис. 3. Кінетичні криві перетворення ЦК груп: 1 – ЦК ДГЕБД+ДЕТА, 2 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 90:10 +ДЕТА, 3 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 80:20 +ДЕТА, 4 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 60:40 +ДЕТА, 5 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 40:60 +ДЕТА, 6 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 30:70 +ДЕТА

При аналізі кінетичних даних перетворення реакційних груп потрібно взяти до уваги наявність декількох одночасних процесів: уповільнення амінолізу при збільшенні вмісту ЦК груп [1]; збіднення системи первинними аміногрупами на початковій стадії тверднення внаслідок взаємодії з ОЦК [3]; прискорення взаємодії ЕГ-аміногрупа в результаті каталізу гідроксиуретановими фрагментами [2]; зменшення молекулярної рухливості епоксиполімеру в склоподібному стані при введенні в структуру гідроксиуретанових груп внаслідок додаткової міжмолекулярної взаємодії [8]. Необхідно відзначити, що в разі концентрації ЦК ДГЕБД понад 40 % взаємодія ЦК і аміногрупи триває до 30 діб (відбуваються незначні зміни в ІЧ-спектрах зразків), що, ймовірно, пов'язано з об'ємністю ЦК групи і уповільненою молекулярною рухливістю полімерних ланцюгів з функціональними групами в склоподібному стані.

Температура склування, гель-фракція зразків, які тверднули за режимом I та режимом II, знижується зі збільшенням частки ЦК ДГЕБД. Однак для полімеру при співвідношенні DER- 331:ЦК ДГЕБД від 80:20 до 70:30 спостерігається поява другого піку склування в системі. Цей факт разом з виникненням непрозорості зразків при цьому співвідношенні олігомерів дають підставу припустити, що відбувається мікрогетерогенний поділ в системі.

Таким чином, в епоксидциклокарбонатних композиціях біфункціональні ОЦК швидко вступають в реакцію з аліфатичними амінами, що містять первинну аміногрупу. Модифікація епоксидної смоли ОЦК приводить до збільшення швидкості перетворення та кінцевого ступеня перетворення ЕГ. Зі збільшенням частки ОЦК швидкість перетворення ЦК груп зменшується, а залежність кінцевої $\alpha_{\text{пр}}$ носить складний характер. Максимальна ступінь перетворення ЦК груп характерна для певного співвідношення олігомерів, що пояснюється дією сприятливих кінетичних умов для перетворення реакційних груп та особливістю формування топології полімеру.

Представлені композиції дозволяють отримувати матеріали з високим сухим залишком, підвищеною адгезійною і когезійною міцністю, хімістійкістю до різних середовищ (нафта і нафтопродукти, розчинники, мінеральні та органічні кислоти).

Література

- [1] Строганов В.Ф., Савченко В.Н., Сидоренко Е.В.: Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров, 1985, 26-31.
- [2] Rokicki G. : Prog. Polym. Sci., 2000, 259-342.
- [3] Филипович А.Ю., Бровка А.А., Баранцова А.В.: Полімерний журнал, 2010, 32, №4, 341-344.
- [4] Торопцева А.И., Белгородская В.М., Бондаренко В.М.: Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Химия, Москва, 1972.
- [5] Исакина Н.А., Фихтенгольц В.С., Красикова Н.М.: Методы исследования состава эластомеров, 1974, 77-78.
- [6] Строганов В.Ф., Савченко В.Н., Зайцев Ю.С.: Композиц. полимер. материалы, 1987, №33, 41-47.
- [7] Шаповалов Л.Д., Фиговский О.Л., Кудрявцев Б.Б.: Вопросы химии и химической технологии, 2004, №1, 231-236.
- [8] Строганов В.Ф., Строганов И.В. : Клеи. Герметики. Технологии, 2005, №7, 12-17.
- [9] Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С.: Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. Химия, Москва, 1979.
- [10] Rokicki G. Piotrowska A. : Polymer, 2002, 43, 2927-2935.
- [11] Нильсен Л.: Механические свойства полимеров и полимерных композиций. Химия, Москва, 1987.