

М. М. Братичак, Т. І. Червінський, О. І. Яцишин

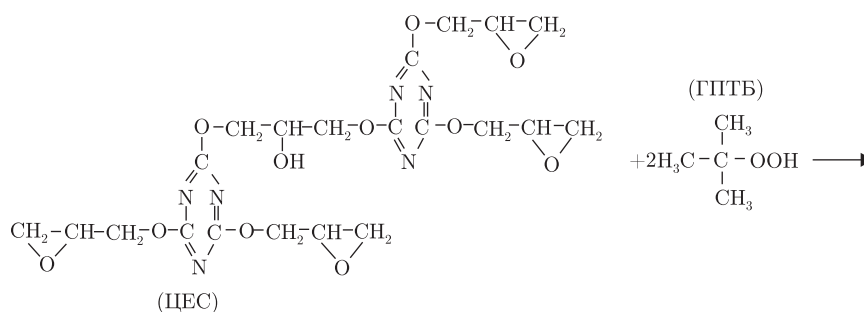
Пероксидні олігомери на основі ціанурової епоксидної смоли

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. Ю. Керчею)

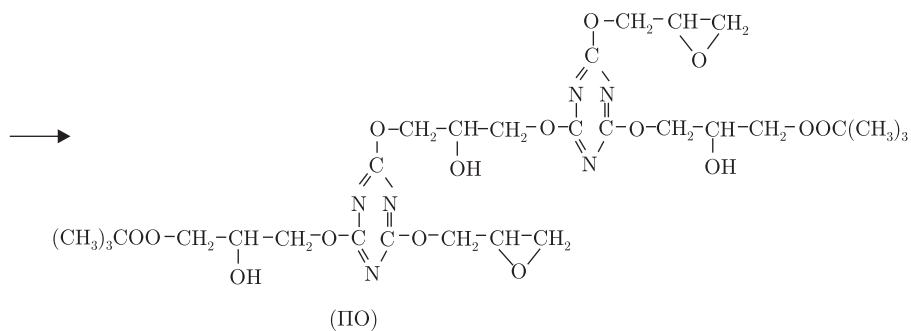
Вивчено при температурах 313, 323 і 333 К реакцію між ціануровою епоксидною смолою і гідропероксидом трет-бутилу в присутності каталітичної системи, що складається з 18-краун-6 та хлориду цинку. Встановлено, що для отримання пероксидної похідної ціанурової епоксидної смоли, в якій половина епоксидних груп заміщена на пероксидні, необхідно процес проводити при 323 К впродовж 9 год. Структуру синтезованої пероксидної смоли підтверджено як хімічними, так і ІЧ спектроскопічними методами аналізу. Показано можливість використання синтезованого продукту в процесах структурування полімерних сумішей на основі діанової епоксидної смоли.

Олігомери, що містять у своїй структурі пероксидні групи, знаходять застосування як активні домішки до полімерних композиційних матеріалів [1–4]. З них представляють інтерес пероксидні похідні епоксидних смол, які одночасно містять епоксидну та пероксидну групи [5, 6]. Останні є цінними у зв'язку з тим, що в процесах формування полімерних систем вони утворюють тривимірну сітку як за радикальним, так і за поліконденсаційним механізмами. Температура розкладу пероксидних груп і, як наслідок, температура формування полімерної сітки залежить від будови олігомеру, що містить лабільні –О–О– зв'язки. Присутність у молекулі пероксидної сполуки атомів азоту приводить до зменшення температури утворення вільних радикалів [7]. Водночас, згідно з літературними даними [7], отримання пероксидів, молекули яких одночасно містять у своїй структурі атоми азоту та –О–О– зв'язки, є утрудненим, оскільки такі сполуки, як і в процесі синтезу, так і при зберіганні, розкладаються за пероксидними групами.

Нами була вивчена можливість отримання олігомерів з пероксидними групами на основі ціанурової епоксидної смоли (ЦЕС)¹ за такою схемою:



¹Пероксидні олігомери на основі ціанурової епоксидної смоли в літературі не описані.



За ЦЕС брали продукт, синтезований за методикою [8], з молекулярною масою (M_n) 540 та епоксидним числом (е. ч.) 14,0%. Гідропероксидом, який використовували для отримання пероксидного олігомеру (ПО), слугував гідропероксид *трет*-бутилу (ГПТБ) із вмістом основного продукту 89,0%. Як каталізатор було використано суміш, що складається з 18-краун-6 + $ZnCl_2$ у мольному співвідношенні 1 : 3 відповідно. Кількість 18-краун-6 у реакційній суміші становила 6,67% (моль) у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи ЦЕС. Каталітичну суміш у вигляді 25%-го водного розчину 18-краун-6 та 20%-го водного розчину $ZnCl_2$ подавали у реакційне середовище після досягнення відповідної температури. Розчинник — ацетон, здатний розчиняти як вихідну ЦЕС, так і ПО. Процес отримання ПО на основі ЦЕС вивчали при 313, 323 К або 333 К при різній тривалості реакції (табл. 1). Після закінчення процесу відділяли каталітичну систему, а при додаванні толуолу верхній органічний шар промивали невеликою кількістю води та висушували під вакуумом до постійної маси. В утвореному ПО визначали вміст епоксидних груп [9] і активного кисню ($[O]_{\text{акт}}$) [10] та молекулярну масу криоскопічним методом у 1,4-діоксані.

Як видно з табл. 1, зі збільшенням тривалості процесу зменшується вміст епоксидних груп у синтезованих ПО. Причому найбільше зменшення епоксидних груп спостерігається при 333 К, тоді як при 313 К відбувається найменше зменшення вмісту епоксидних груп.

Таблиця 1. Вплив температури й тривалості процесу хімічної модифікації ЦЕС ГПТБ на характеристику синтезованих ПО

Сполука	T, К	τ , хв	Характеристика ПО		
			е. ч., %	$[O]_{\text{акт.}}$, %	M_n , г/моль
ПО-1	313	30	12,74	2,34	540
ПО-2		60	11,79	3,01	565
ПО-3		90	11,43	3,51	581
ПО-4		180	11,39	3,73	637
ПО-5		240	11,19	3,85	665
ПО-6	323	30	12,50	3,22	557
ПО-7		60	11,60	3,86	581
ПО-8		90	11,37	4,26	593
ПО-9		180	11,34	4,48	649
ПО-10		240	11,05	4,57	682
ПО-11	333	30	12,35	3,76	570
ПО-12		60	11,42	4,43	594
ПО-13		90	11,28	4,85	602
ПО-14		180	11,18	5,13	658
ПО-15		240	10,89	5,24	699

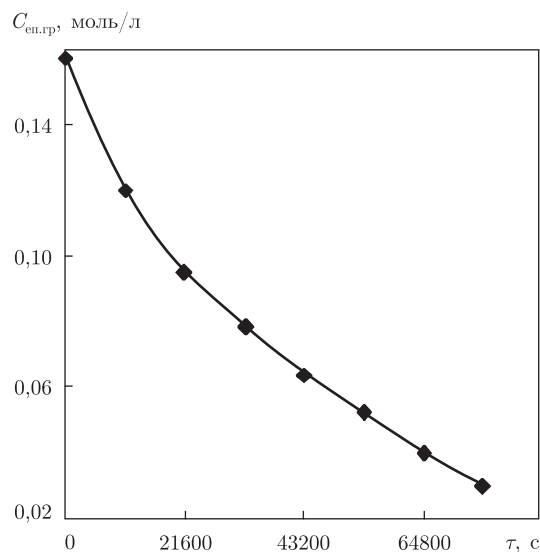


Рис. 1. Залежність концентрації епоксидних груп від тривалості процесу хімічної модифікації ЦЕС ГПТБ при 323 К

Водночас, як свідчить потемніння реакційної маси, при 323 К має місце перебіг побічних реакцій. Це дало змогу вибрати температуру процесу 323 К.

Молекулярна маса синтезованих олігомерів практично не залежить від температури реакції, але залежить від тривалості процесу (див. табл. 1). З метою встановлення тривалості процесу, за якої тільки половина епоксидних груп у вихідній ЦЕС може бути заміщена на пероксидні фрагменти за методикою, опублікованою в статті [6], було вивчено зміну концентрації епоксидних груп у реакційному середовищі (рис. 1). Зменшення концентрації епоксидних груп наполовину у вихідному ЦЕС може бути досягнуто за 9 год (див. рис. 1). Отримані вище результати дозволили запропонувати методику синтезу ПО.

ПО синтезували у тригорлому реакторі, обладнаному зворотним холодильником, механічним перемішуванням і термометром. У реактор завантажували 100 г ЦЕС та 600 мл ацетону. Розчин при перемішуванні нагрівали до 323 К і при неперервному перемішуванні додавали 98,8 г ГПТБ, 5,7 г 18-краун-6 у вигляді 25%-го водного розчину та 8,9 г ZnCl₂ у вигляді 20%-го водного розчину. Тривалість процесу 9 год. Після закінчення процесу відділяли каталітичну систему та висушували під вакуумом. Отримано 133 г ПО з M_n 1210 г/моль, [O]_{акт} 5,3% та е. ч. 6,9%. Синтезований продукт є розчинним в ацетоні, 1,4-діоксані та інших органічних розчинниках і стабільним при зберіганні за нормальних умов без відчутної зміни вмісту активного кисню.

Структуру синтезованого ПО було підтверджено ІЧ спектроскопічними дослідженнями, проведеними на спектрофотометрі "Specord M-80" фірми "К. Цейс" (Німеччина). Спектри записані у вигляді плівки, утвореної з розчину ПО в ацетоні, нанесеної на пластинки з KBr (товщина шару 0,03 мм).

У спектрах спостерігається збільшення інтенсивності смуги поглинання при 3440 см⁻¹, що вказує на розкриття епоксидного кільця та утворення гідроксильних груп. Про часткову заміну епоксидних груп на пероксидні фрагменти вказує також зменшення смуги поглинання при 1250 см⁻¹, яка характеризує валентні коливання епоксидної групи. Виявлена у спектрі незначної інтенсивності смуга поглинання при 880 см⁻¹, що ідентифікує валентні

Таблиця 2. Склад епоксидолігомерної суміші

Сполука	Вміст сполуки, мас. ч.
Смола ЕД-20	70
ПО	25
НПСЕ	5
ТГМ-3	10
ПЕПА	14

Примітка. Смола ЕД-20 — промисловий продукт з M_n 350 та е. ч. 20%; НПСЕ — нафтополімерна смола з епоксидними групами, що синтезована за методикою [11] з M_n 5050 та е. ч. 0,5%; ТГМ-3 — олігоестер-акрилат — промисловий продукт з M_n 280; ПЕПА — поліетиленполіамін.

Таблиця 3. Залежність вмісту гель-фракції та твердості плівок від температури й тривалості структурування суміші (за даними табл. 2)

T, K	Показник	Значення показника при $\tau_{ст}$, хв				
		24 год при кімнатній температурі	15	30	45	60
383	Г	69,8	71,0	72,2	72,9	73,2
	Т	0,14	0,36	0,46	0,49	0,52
403	Г	70,0	73,9	76,4	77,8	80,1
	Т	0,14	0,39	0,56	0,62	0,71
423	Г	70,2	79,4	81,3	83,1	85,8
	Т	0,14	0,46	0,68	0,75	0,78

Примітка. Г — вміст гель-фракції, %; Т — твердість плівок за маятниковим приладом М-3, в. о.

коливання —О—О-зв'язку, свідчить про присутність у молекулі ПО пероксидних груп. Наявність останніх підтверджує знайдений у спектрі дублет деформаційних коливань при 1380, 1360 cm^{-1} , характерний для коливань $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -групи, що входить у структуру синтезованого олігомеру внаслідок приєднання молекули ГПТБ за епоксидною групою ЦЕС.

Можливість використання синтезованого ПО в процесах структурування сумішей на основі промислової епоксидної смоли ЕД-20 досліджували на прикладі композиції, наведеної в табл. 2. Для порівняння досліджували також суміш, яка в своєму складі не містила ПО.

Процес структурування вивчали ступінчасто: спочатку при кімнатній температурі впродовж 24 год, а потім при нагріванні при 383, 403 і 423 К протягом 60 хв. Результати табл. 3 підтверджують структуруючі властивості ПО. Структуровані суміші, які не містили ПО, характеризувалися вмістом гель-фракції, що не перевищувала 60%, та твердістю не вище 0,32 в. о.

Таким чином, нами синтезовано новий ПО, який одночасно містить пероксидні групи та атоми азоту. Олігомер стійкий при зберіганні та може знайти застосування як активний компонент полімерних сумішей на основі промислових епоксидних смол.

1. Братичак М. М., Носова Н. Г., Червінський Т. І. Модифікація поверхні скла епоксидолігомерними сумішами, які містять пероксидну похідну епоксидної смоли ЕД-20 // Доп. НАН України. — 2006. — № 9. — С. 140–145.
2. Братичак М. М., Кутень О. І., Гагін М. Б. Формування зшитих структур на основі епоксиполімерних композицій // Укр. хім. журн. — 2005. — 71, № 6. — С. 124–127.
3. Bratychak M., Brostow W. Synthesis and Properties of Peroxy Derivatives of Epoxy Resins Based on Bisphenol A: Effects of the Presence of Inorganic Bases // Polym. Eng. and Sci. — 1999. — 39, No 8. — P. 1541–1549.
4. Братичак М. М., Базиляк Л. І. Пероксидні похідні аліциклічної епоксидної смоли УП-632 // Доп. НАН України. — 2001. — № 11. — С. 116–120.

5. Братичак М. М., Червінський Т. І., Гагін М. Б. Модифікація епоксидної смоли ЕД-20 гідропероксидом трет-бутилу в присутності 18-краун-6 // Там само. – 2004. – № 6. – С. 145–148.
6. Братичак М. М., Червінський Т. І., Гагін М. Б. та ін. Хімічна модифікація епоксидних смол гідропероксидами в присутності каталітичної системи 18-краун-6 + ZnCl₂ // Укр. хім. журн. – 2005. – 71, № 5. – С. 50–54.
7. Рахимов И. И. Химия и технология органических перекисных соединений. – Ленинград: Химия, 1979. – 392 с.
8. Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Ленинград: Химия, 1972. – 416 с.
9. Сорокин М. Ф., Лялюшко К. А. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. – Москва: Химия, 1971. – 264 с.
10. Антоновский Л. В., Бузланова М. М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. – Москва: Химия, 1978. – 309 с.
11. Братичак М. М., Гагін М. Б., Братичак М. М., Гринишин О. Б. Ініційована епоксидвмісними пероксидами кополімеризація фракції С₉ піролізу вуглеводнів // Укр. хім. журн. – 2003. – 69, № 1. – С. 60–61.

Національний університет “Львівська політехніка”

Надійшло до редакції 27.10.2009

М. М. Bratychak, Т. І. Chervins'kyi, О. І. Yatsyshyn

Peroxy oligomers based on cyanuric epoxy resin

The reaction between cyanuric epoxy resin and tert-butyl hydroperoxide in the presence of a catalytic system consisting of 18-Crown-6 and zinc chloride has been examined at 313, 323, and 333 K. The process was carried out at 323 K for 9 h in order to obtain the peroxy derivative of cyanuric epoxy resin with epoxy and peroxy groups (50 : 50). The structure of synthesized peroxy resin was confirmed by chemical analyses, as well as IR-spectroscopy. The synthesized product may be used in structurization processes of polymeric mixtures based on ED-20 dianic epoxy resin.