



УДК 678.686:539.538

© 2010

М. М. Братичак, О. В. Шуст, Т. І. Червінський,
Ю. Л. Ягупольський

Флуоровмісний олігомер на основі епоксидної смоли ЕД-24 та спирту-теломера $C_9H_4F_{16}O$

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

Хімічною модифікацією епоксидної смоли ЕД-24 спиртом-теломером $C_9H_4F_{16}O$ синтезовано новий реакційноздатний олігомер, який одночасно містить епоксидну групу та атоми флуору. Вивчено вплив природи й кількості каталізатора, розчинника та співвідношення вихідних реагентів і температури на швидкість перебігу такої реакції. Запропоновано методику отримання реакційноздатного олігомеру. Структура синтезованого продукту була підтверджена хімічними та ІЧ спектроскопічними методами аналізу. Показано можливість використання синтезованого продукту в процесах формування захисних покриттів на основі епоксидолігоестерної композиції.

Флуоровмісні полімери (олігомери) привертають увагу в зв'язку з тим, що матеріали на їх основі проявляють унікальну стійкість до дії різних агресивних чинників [1]. Виходячи з цього, їх доцільно використовувати в лакофарбових композиціях для отримання полімерних покриттів різного призначення, зокрема захисних, хімічно стійких, з підвищеними довгоіснуючими та спеціальними властивостями (гідрофобні, стійкі до стирання, електроізоляційні тощо). Незважаючи на описані вище позитивні характеристики, вироби на основі флуоровмісних полімерів мають істотний недолік — погану адгезію до металевих поверхонь [2].

Підвищити адгезію лакофарбових композицій, що містять флуоровмісні сполуки, можна шляхом введення в суміш епоксидної смоли [3]. За флуоровмісні сполуки для модифікації властивостей епоксидних композицій на основі діанової епоксидної смоли ЕД-20 запропоновано використовувати кубові залишки отримання спиртів-теломерів, які містять атоми флуору та флуорестери [3]. Зазначені флуоровмісні компоненти епоксидної композиції не здатні в процесі формування покриттів хімічно зв'язуватися з молекулами епоксидної смоли і тим самим істотно впливати на його експлуатаційні характеристики [3].

Нами запропоновано отримання олігомеру, який одночасно містив би атоми флуору та епоксидну групу. Присутність у молекулі флуоровмісного олігомеру епоксидної групи

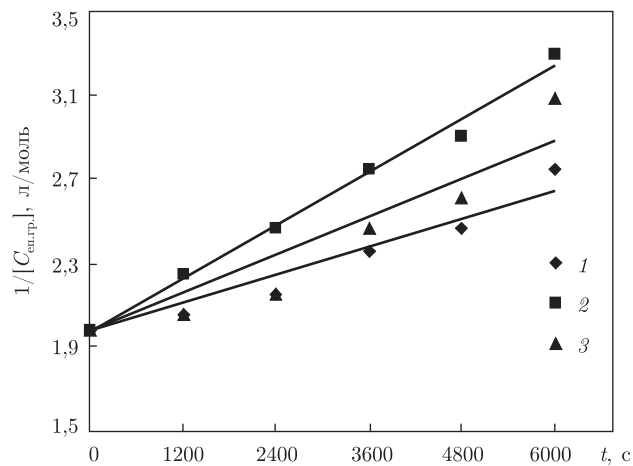


Рис. 1. Кінетичні анаморфози в координатах $1/C - t$ для реакції ЕД-24 з ФСТ-С₉ при 323 К у середовищі 2-пропанолу. Каталітична система 18-краун-6 : ZnCl₂ — 1 : 2 (1), 1 : 3 (2), 1 : 4 (3) моль. Вміст ФСТ-С₉ — 0,5 моль, мольна кількість 18-краун-6 — 10% у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи смоли

120 г ФСТ-С₉ та 1200 мл 2-пропанолом. Реакційну суміш при перемішуванні нагрівали до 323 К і додавали каталітичну суміш: 14,73 г 18-краун-6 у вигляді 25%-го водного розчину та 22,82 г ZnCl₂ у вигляді 20%-го водного розчину. Суміш при перемішуванні та нагріванні до 323 К витримували 12 год, охолоджували до кімнатної температури і переносили в ділительну ліжку. Нижній водний шар відділяли, а до верхнього — додавали 750 мл бензолу. Органічний шар промивали невеликою кількістю води та відганяли 2/3 об'єму розчинників. Залишок виливали в петролейний етер. Виділений олігомер (ФОЕ) висушували спочатку на повітрі, а потім при залишковому тиску 133–266 Па до постійної маси. Отримали 173,22 г ФОЕ з Мп 750 г/моль та е. ч. 9,2%. ФОЕ є в'язким продуктом світло-жовтого кольору, розчинним

Таблиця 1. Ефективні константи швидкості реакції взаємодії ФСТ-С₉ з епоксидною смолою ЕД-24

Кількість ФСТ-С ₉ , моль/г-екв. епоксидної групи	Кількість 18-краун-6 і ZnCl ₂ (% моль/г-екв. епоксидної групи смоли)		Температура реакції, К	Розчинник	$K_{\text{еф}} \cdot 10^{-4}$, л/(моль · с)
	18-краун-6	ZnCl ₂			
0,50	10	–	323	2-Пропанол	0,27 ± 0,09
0,50	20	–	323	–П–	0,54 ± 0,16
0,50	30	–	323	–П–	1,24 ± 0,21
0,50	40	–	323	–П–	4,89 ± 0,91
0,50	–	20	323	–П–	0,58 ± 0,18
0,50	–	30	323	–П–	1,77 ± 0,24
0,50	–	40	323	–П–	1,86 ± 0,15
0,50	10	20	323	–П–	0,98 ± 0,12
0,50	10	30	323	–П–	2,20 ± 0,45
0,50	10	40	323	–П–	1,53 ± 0,23
0,25	10	30	323	–П–	0,47 ± 0,15
1,00	10	30	323	–П–	2,45 ± 0,22
0,50	10	30	323	Діоксан	1,30 ± 0,29
0,50	10	30	323	Ацетон	0,73 ± 0,27
0,50	10	30	313	2-Пропанол	0,58 ± 0,19
0,50	10	30	333	2-Пропанол	4,37 ± 0,56

Примітка. 18-Краун-6 використовували у вигляді 25%-го водного розчину, ZnCl₂ — у вигляді 20%-го водного розчину.

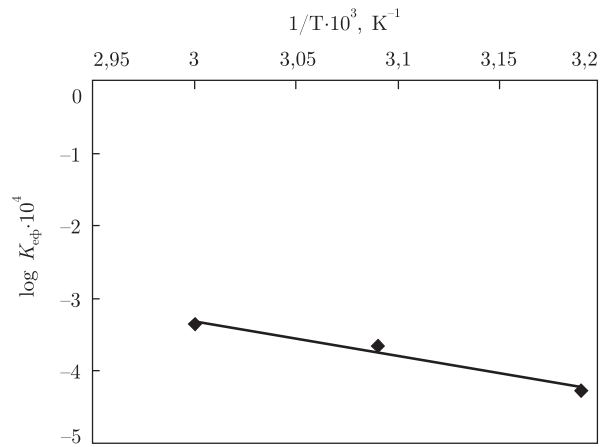


Рис. 2. Залежність $\log K_{\text{эф}}$ від $1/T$ для реакції епоксидної смоли ЕД-24 з ФСТ-С₉ у середовищі 2-пропанолу. Співвідношення смоли ЕД-24 : ФСТ-С₉ дорівнює 1,0 : 0,5 моль, каталітична система 18-краун-6 + $ZnCl_2$ — 1 : 3 моль, мольна кількість 18-краун-6 — 10% на 1 г-екв. епоксидної групи

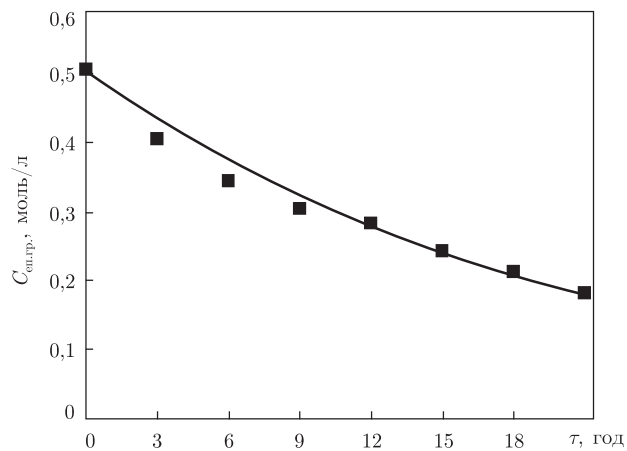


Рис. 3. Залежність концентрації епоксидних груп від тривалості процесу при 323 К реакції ЕД-24 з ФСТ-С₉. Співвідношення смоли ЕД-24 : ФСТ-С₉ дорівнює 1,0 : 0,5 моль, каталітична система 18-краун-6 + $ZnCl_2$ — 1 : 3 моль, мольна кількість 18-краун-6 — 10% на 1 г-екв. епоксидної групи

в ацетоні, 2-пропанолі, діоксані та інших органічних розчинниках. Наявність епоксидної групи та атомів флуору в олігомері підтверджена ІЧ спектроскопічними дослідженнями. Присутність епоксидної групи доведена смугою валентних коливань при 920 см^{-1} , атоми флуору — смугою поглинання при 1216 см^{-1} [4].

Можливість використання синтезованого ФОЕ для створення захисних покриттів вивчалася на прикладі композиції, що складалася з промислової епоксидної смоли марки ЕД-22. Пластифікатором слугував олігоестеракрилат ТГМ-3, затвердником — поліетиленполіамін (ПЕПА). Для цього композицію, що складалася з 81,8 мас. частки смоли ЕД-22, 9,1 мас. частки ФОЕ, 9,1 мас. частки ТГМ-3 та ПЕПА (12,6 мас. частки від суміші), наливом наносили на стандартні скляні пластинки та витримували при кімнатній температурі впродовж 10 діб. Отримані результати з гелі-фракції та твердості плівок представлені в табл. 2. Адгезія отриманих вже за 3 доби полімерних покриттів по металу за допомогою методу решітчастого надрізу становить “одиницю”. Плівки стійкі до дії лугів та кислот.

Таблиця 2. Залежність вмісту гель-фракції та твердості плівок від тривалості структуривання при кімнатній температурі

Показник	Значення показника за час структуривання, доба						
	1	2	3	4	6	8	10
Гель-фракція*	85,0	87,0	89,0	89,1	89,4	89,6	89,8
Твердість (в. од.) за приладом М-3	0,33	0,50	0,57	0,64	0,68	0,69	0,75

Примітка. *Гель-фракція визначена в %.

Отже, результати авторів даного повідомлення вказують на перспективність використання синтезованого олігомеру як компонента епоксидолігоестерної композиції, яка може знайти застосування для створення захисних покриттів стійких до дії агресивних середовищ.

1. Ли Х., Невил К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. – Москва: Энергия, 1973. – 235 с.
2. Назаров В. Г., Столяров В. П., Евлампиева Л. А., Баранов В. А. Влияние поверхностного фторирования и сульфирования на адгезионные и трибологические свойства полимеров // Пласт. массы. – 2006. – № 8. – С. 17–19.
3. Назаров В. Г., Кондратов А. П., Платонов А. В. и др. Влияние фторорганических модификаторов и свойства эпоксидных композиций // Там же. – 2007. – № 7. – С. 34–36.
4. Казичына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – Москва: Высш. шк., 1971. – 264 с.

Національний університет "Львівська політехніка"

Надійшло до редакції 30.12.2009

М. М. Bratychak, O. V. Shust, T. I. Chervins'kyi, Yu. L. Yagupol's'kyi

Fluorine-containing oligomer based on ED-24 epoxy resin and C₉H₄F₁₆O alcohol-telomer

A new reactive oligomer simultaneously containing an epoxy group and fluorine atoms has been synthesized via the chemical modification of ED-24 epoxy resin by C₉H₄F₁₆O alcohol-telomer. The effect of the nature and the amounts of a catalyst and a solvent, as well as the effect of the temperature and the ratio between initial reagents, on the reaction rate has been studied. The procedure to obtain a reactive oligomer has been suggested. The structure of the synthesized product has been confirmed by methods of chemical and IR-spectroscopic analyses. The possibility to use the synthesized product in the formation of protective coatings on the basis of the epoxy-oligomeric composition has been shown.