УДК 678.686:539.538

М.М. Братичак, О.В. Шуст, О.Т. Астахова, Ю.Л. Ягупольський

ХІМІЧНА МОДИФІКАЦІЯ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ ФЛУОРВМІСНИМИ СПИРТАМИ-ТЕЛОМЕРАМИ

Хімічною модифікацією діанових епоксидних смол ЕД-20, ЕД-22 і ЕД-24 спиртами-теломерами загальної формули $HOCH_2(CF_2–CF_2)_nH$ (де n =3, 4) у присутності каталітичної системи, що складається із 18-краун-6+$ZnCl_2$, синтезовані олігомери, які містять епоксидну групу та атоми флуору. Вивчено вплив природи і кількості вихідних компонентів і каталізаторів, природи розчинника, температури реакції та тривалості процесу на швидкість протікання реакції між епоксидною смолою та флуорвмісним спиртом-теломером. Структуру синтезованих за 323 К впродовж 12 год флуорвмісних епоксидних олігомерів підтверджено хімічними методами та ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. Показано можливість використання синтезованих олігомерів для створення захисних покрить на основі епоксидно-олігоестерної суміші, що складається із смоли ЕД-22, олігоестеракрилату ТГМ-3, флуорвмісного епоксидного олігомеру та поліетиленполіаміну.

ВСТУП. Для покращення експлуатаційних властивостей виробів на основі епоксидних смол у композиції, до складу яких вони входять, додають елементоорганічні полімери (олігомери) або проводять хімічну модифікацію епоксидів речовинами, що містять атоми силіцію, бору, фосфору, галогену тощо [1—6]. Введення у структуру смоли, що містить реакційні епоксидні групи, атомів брому, хлору або фосфору надає виробам тепло-, термо- та вогнестійкість [1—4]. Присутність у полімерній суміші силіційвмісних сполук дає змогу понизити водопоглинання, підвищити морозостійкість та хімічну й термічну стійкість виробів [5, 6]. Бороргaнічні полімери підвищують фізико-механічні та теплові характеристики виробів на основі епоксидних смол [7].

Для одержання полімерних покрить, які характеризуються хімічною стійкістю, підвищеною довговічністю та спеціальними властивостями, зокрема, гідрофобністю, стійкістю до стирання та ін., їх модифікують флуорвмісними сполуками [8]. Водночас, незважаючи на описані вище позитивні властивості, вироби на основі флуорвмісних полімерів мають суттєвий недолік —— недостатню адгезію до металевих поверхонь. Підвищити адгезію, зокрема, лакофарбових композицій, що містять флуорвмісні сполуки, можна внаслідок суміщення їх з епоксидними смолами [8]. Для цього до композицій на основі діанових епоксидних смол додають кубові залишки процесу одержання спиртів-теломерів, що містять атоми флуору та флуорестери [8]. Описані вище флуорвмісні суміші не здатні в процесі формування полімерної плівки хімічно зв'язуватись з молекулами епоксидної смоли і тим самим недостатньо впливати на покращення експлуатаційних характеристик покрить [8].

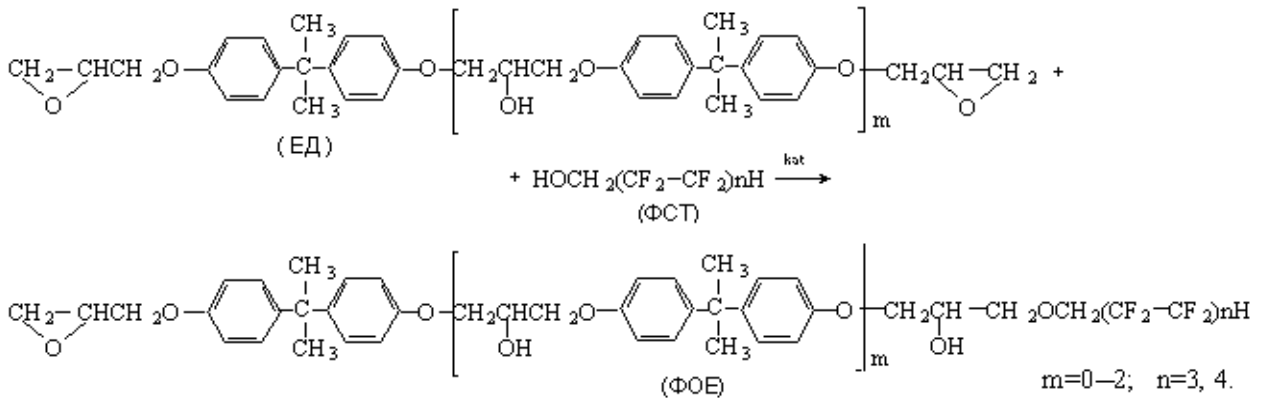
У роботі вивчена можливість синтезу олігомерів, які одночасно містили б атоми флуору та епоксидну групу. Наявність у молекулі флуорвмісного олігомеру епоксидної групи дозволить, порівняно з відомими методами [8], в процесі формування полімерної плівки на основі промислових епоксидних смол, всім компонентам суміші хімічно зв'язуватись в єдину полімерну сітку і тим самим покращувати експлуатаційні властивості покриття.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА ТА ОБГОВОРЕННЯ. Флуорвмісні олігомери, які містять епоксидну групу (ФОЕ), синтезовані на основі діанових епоксидних смол та спиртів-теломерів, у склад яких входять атоми флуору (ФСТ), за схемою, наведеною нижче.

Як вихідні діанові епоксидні смоли (ЕД) використовували ЕД-20 з епоксидним числом (е.ч. 20.1 %), ЕД-22 (е.ч. 22.0 %) і ЕД-24 (е.ч. 24.0 %). Флуорвмісними спиртами слугували: $HOCH_2(CF_2–CF_2)_3H$ (ФСТ-C_7) з молекулярною масою (Mn 332 г/моль) марки ч. та $HOCH_2(CF_2–CF_2)_4H$ (ФСТ-C_9) з (Mn 432 г/моль). Як каталізатор реакції використовували 18-краун-6, $ZnCl_2$ та їх суміші.

При створенні епокси-олігоестерних композицій, крім промислової епоксидної смоли ЕД-22,

© М.М. Братичак, О.В. Шуст, О.Т. Астахова, Ю.Л. Ягупольський , 2010



характеристика якої подана вище, використовували промисловий олігоестеракрилат ТГМ-3.

Хімічну модифікацію епоксидних смол флуорвмісними спиртами-теломерами вивчали в тригорлому реакторі з механічним перемішуванням, обладнаному зворотним холодильником і термометром. У колбу поміщали розчин епоксидної смоли і ФСТ у різних молярних співвідношеннях. Реакційну суміш термостатували до необхідної температури (313, 323 і 333 К) і при неперервному перемішуванні додавали водні розчини каталізатора. Контроль за перебігом реакції здійснювали за зміною концентрації епоксидних груп у реакційному середовищі за формулою:

$$[C_{\text{еп.гр}}] = \frac{(V_x - (V_\text{р} - V_\text{к}))\cdot NK}{V_\text{пр}};$$

де $[C_{\text{еп.гр}}]$ — концентрація епоксидних груп у розчині, моль/л; V_x — кількість 0.1 н. розчину лугу, що був витрачений на титрування “холостої проби”, $V_\text{р}$ — “робочої проби”, $V_\text{к}$ — на титрування каталізатора відібраної проби, мл; $V_\text{пр}$ — об’єм відібраної проби, 0.5 мл; N — нормальність розчину; (0.1 н.); K — поправочний коефіцієнт до 0.1 н. розчину гідроксиду калію або натрію.

Вивчено вплив природи і кількості вихідних компонентів та каталізатора, природи розчинника, температури реакції та тривалості процесу на швидкість протікання реакції між епоксидною смолою та ФСТ.

Деякі результати досліджень подано в табл. 1 та

Т а б л и ц я 1

Ефективні константи швидкості реакції взаємодії ФСТ з епоксидними смолами (T = 323 К)

Епоксидна смола	ФСТ (його кількість на г·екв. еп. гр.)	18-краун-6	$ZnCl_2$	Розчинник	$K_{\text{еф}}\cdot 10^{-4}$, л/моль·с
		% мол. на г·екв. еп. гр. смоли			
ЕД-24	ФСТ-C_9 (0.50)	10	—	2-пропанол	0.27 ± 0.09
ЕД-24	”	20	—	”	0.54 ± 0.16
ЕД-24	”	30	—	”	1.24 ± 0.21
ЕД-24	”	40	—	”	4.89 ± 0.91
ЕД-24	”	—	20	”	0.58 ± 0.18
ЕД-24	”	—	30	”	1.77 ± 0.24
ЕД-24	”	—	40	”	1.86 ± 0.15
ЕД-24	”	10	20	”	0.98 ± 0.12
ЕД-24	”	10	30	”	2.20 ± 0.45
ЕД-24	”	10	40	”	1.53 ± 0.23
ЕД-24	”	10	30	”	0.47 ± 0.15
ЕД-24	”	10	30	”	2.45 ± 0.22
ЕД-24	”	10	30	Діоксан	1.30 ± 0.29
ЕД-24	”	10	30	Ацетон	0.73 ± 0.27
ЕД-24	”	10	30	2-пропанол	0.58 ± 0.19
ЕД-24	”	10	30	”	4.37 ± 0.56
ЕД-20	”	10	30	”	1.90 ± 0.32
ЕД-22	”	10	30	”	1.85 ± 0.36
ЕД-24	ФСТ-C_7 (0.50)	10	30	”	0.77 ± 0.24

П р и м і т к и. 18-краун-6 використовували у вигляді 25 %-го водного розчину, а $ZnCl_2$ —20 %-го.

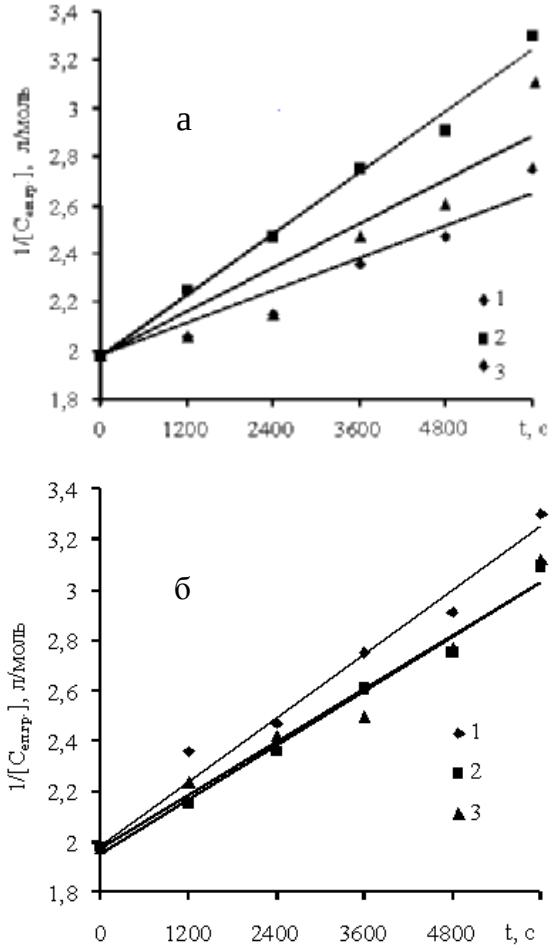


Рис. 1. Кінетичні анаморфози в координатах $1/[C]$—t для реакції ЕД-24 (*а*) та ЕД-24 (*1*), ЕД-22 (*2*), ЕД-20 (*3*) (*б*) з $C_9H_4OF_{16}$ при 323 К у середовищі 2-пропанолу. Каталітична система 18-краун-6 : $ZnCl_2$ дорівнює: 1:2 (*1*), 1:3 (*2*), 1:4 (*3*) (*а*) та 1:3 моль (*б*). Вміст $C_9H_4OF_{16}$ — 0.5 моль у розрахунку на 1 г·екв. епоксидної групи смоли.

на рис. 1, 2. З таблиці видно, що хімічну модифікацію епоксидної смоли ЕД-24 ФСТ-C_9 можна проводити з використанням як каталізатора 18-краун-6, так і $ZnCl_2$. Причому швидкість реакції при застосуванні окремо краун-етеру і $ZnCl_2$ є практично однаковою і підвищується при кількості 18-краун-6 до 40 % мол. на г·екв епоксидної групи. Використання для реакції каталітичної системи, що складається з 18-краун-6 + $ZnCl_2$, сприяє значному підвищенню швидкості реакції. Причому найбільш оптимальним є співвідношення, що відповідає 10 % мол. 18-краун-6 та 30 % мол. $ZnCl_2$ на г·екв епоксидної групи смоли ЕД-24 (рис. 1, *а*, табл. 1). Збільшення або зменшення співвідношення кокаталізаторів приводить до зменшення ефективної константи швидкості реакції між смолою ЕД-24 та ФСТ-C_9. До зниження швидкості реакції приводить також використання як реакційного середовища замість 2-пропанолу ацетону або діоксану. Толуол, хлороформ або інші неполярні розчинники не можуть бути використані для проведення кінетичних досліджень внаслідок утворення гетерофазної системи.

Природа вихідної епоксидної смоли практично не впливає на протікання такої реакції (рис. 1, *б*, табл. 1), що свідчить про однакову реакційну здатність епоксидних груп у молекулах смол ЕД-24, ЕД-22 і ЕД-20.

При використанні як флуорвмісного спиртутеломеру ФСТ-C_7 встановлено (табл. 1), що швидкість реакції хімічної модифікації смоли ЕД-24 у присутності каталітичної системи, що складається

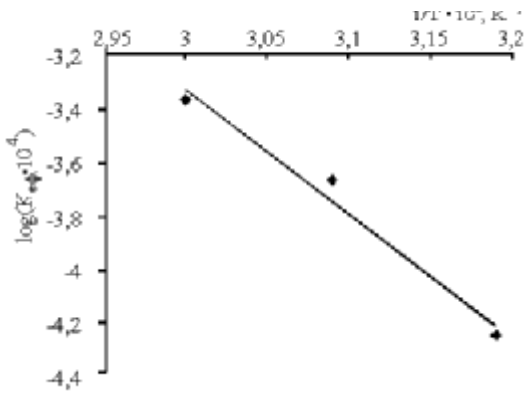


Рис. 2. Залежність $\log K_{еф}$ від $1/T$ для реакції ЕД-24 з ФСТ-C_9 у середовищі 2-пропанолу. Каталітична система 18-краун-6 : $ZnCl_2$ дорівнює 1:3. Вміст $C_9H_4OF_{16}$ — 0.5 моль на 1 г·екв епоксидної групи смоли.

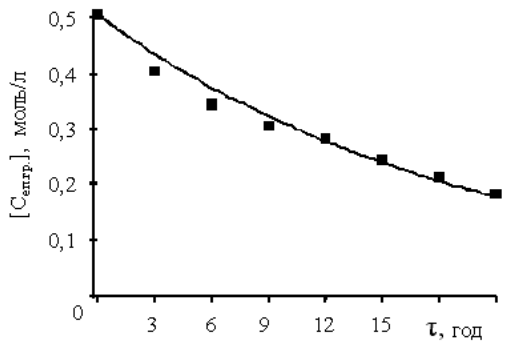


Рис. 3. Залежність концентрації епоксидних груп від тривалості процесу хімічної модифікації ЕД-24 ФСТ-C_9.

Таблиця 2

Характеристика синтезованих ФОЕ

Вихідна смола	*Mn*, г/моль	Е.ч., %	Модифікатор	Позначення ФОЕ	*Mn*, г/моль	Е.ч., %	Вихід, %
ЕД-24	340	24.0	ФСТ-C_9	ФОЕ-I	750	11.8	85.0
ЕД-24	340	24.0	ФСТ-C_7	ФОЕ-II	720	12.0	90.0
ЕД-22	360	22.0	ФСТ-C_9	ФОЕ-III	780	10.5	86.4
ЕД-22	360	22.0	ФСТ-C_7	ФОЕ-IV	740	11.1	92.3
ЕД-20	390	20.1	ФСТ-C_9	ФОЕ-V	810	9.8	94.3
ЕД-20	390	20.1	ФСТ-C_7	ФОЕ-VI	790	9.6	92.4

Таблиця 3

Склад полімерних композицій

Компонент суміші	Вміст компоненту суміші у композиції (мас.ч.)		
	I	II	III
Епоксидна смола ЕД-22	81.8	63.6	90.9
ФОЕ-I	9.1	27.3	—
ТГМ-3	9.1	9.1	9.1
ПЕПА	12.9	10.8	14.0

із 18-краун-6 + $ZnCl_2$ у мольному співвідношенні 1:3 моль відповідно, зменшується приблизно втричі.

Із рис. 2 знаходимо, що ефективна енергія активації реакції взаємодії ФСТ-C_9 із смолою ЕД-24 становить 32.77 кДж/моль.

Дані рис. 3 вказують на те, що зменшення концентрації епоксидних груп у реакційному середовищі при 323 К можна досягнути за 12 год.

Наведені вище результати становлять основу розроблення методики одержання ФОЕ.

ФОЕ синтезували у тригорлому реакторі з механічним перемішуванням, обладнаному зворотним холодильником та термометром. У реактор завантажували 100 г епоксидної смоли, 0.5 моль флуорвмісного спирту-теломеру у розрахунку на одну епоксидну групу смоли, 1200 мл 2-пропанолу. Суміш при перемішуванні нагрівали до 323 К і додавали каталітичну суміш, що складалася із 10 % мол. на г·екв епоксидної групи 18-краун-6 у вигляді 25 %-го водного розчину та 30 % мол. на г·екв епоксидної групи $ZnCl_2$ у вигляді 20 %-го водного розчину. Реакційну суміш при перемішуванні витримували 12 год, охолоджували до кімнатної температури і переносили у ділильну лійку. Нижній водний шар відділяли, а до верхнього додавали 750 —800 мл бензолу. Органічний шар промивали невеликою кількістю води та відганяли 2/3 об'єму розчинників. Залишок висаджували у петролейний етер. Виділений олігомер (ФОЕ) висушували спочатку на повітрі, а потім при залишковому тиску 133—266 Па до постійної маси. Характеристика отриманих ФОЕ показана в табл. 2.

ФОЕ — це в'язкі продукти світло-жовтого кольору, розчинні в ацетоні, 2-пропанолі, діоксані та інших органічних розчинниках. Присутність у молекулі ФОЕ атомів флуору підтверджена смугою поглинання при 1216—1222 $см^{-1}$ в ІЧ-спектрах, наявність епоксидної групи — смугою поглинання при 920 $см^{-1}$.

Можливість використання синтезованих ФОЕ для створення захисних покрить вивчали на прикладі композиції на основі промислової епоксидної смоли ЕД-22. Пластифікатором слугував промисловий олігоестеракрилат ТГМ-3, затвердником — поліетиленполіамін (ПЕПА). Склад полімерних композицій поданий в табл. 3 (композиції I і II). Для порівняння вивчали суміш, що не містила ФОЕ-I (композиції III, табл. 3).

Однорідні суміші після додавання ПЕПА наливом наносили на стандартні скляні або металеві пластинки і визначали твердість, адгезію та стійкість до дії агресивних середовищ.

Структурування плівок вивчали як при кімнатній температурі впродовж 10 діб (табл. 4), так

Таблиця 4

Залежність вмісту гель-фракції та твердості плівок від тривалості структурування композиції I за кімнатної температури

Показник	Значення показника за час структурування, доб						
	1	2	3	4	6	8	10
Вміст гель-фракції, %	85.0	87.0	89.0	89.1	89.4	89.6	89.8
Твердість (відн.од.) за приладом М-3	0.33	0.50	0.57	0.64	0.68	0.69	0.75

Таблиця 5

Залежність вмісту гель-фракції та твердості від тривалості та температури структурування

T, К	Композиція за табл. 3	Час структурування, хв											
		24 год ($t_{кімн}$)	15	30	45	60	75	24 год ($t_{кімн}$)	15	30	45	60	75
		Вміст гель-фракції, %						Твердість (відн.од.) за приладом М-3					
393	I	85.0	94.0	96.0	98.0	98.0	98.2	0.33	0.61	0.71	0.72	0.78	0.80
	II	92.5	93.2	95.5	95.7	96.6	98.0	0.18	0.79	0.79	0.80	0.81	0.81
	III	85.5	86.1	87.8	89.5	90.1	92.3	0.10	0.70	0.72	0.74	0.76	0.78
403	I	85.0	98.0	99.0	99.5	100	100	0.33	0.71	0.76	0.77	0.81	0.81
	II	92.5	94.3	94.7	95.5	96.8	98.1	0.18	0.87	0.90	0.94	0.97	0.97
	III	85.5	93.2	94.8	99.8	99.9	100	0.10	0.79	0.82	0.84	0.86	0.86
413	I	85.0	99.0	99.3	100	100	100	0.33	0.82	0.84	0.85	0.86	0.88
	II	92.5	92.7	94.2	96.7	99.7	100	0.18	0.94	0.96	0.97	0.97	0.98
	III	85.5	100	100	100	100	100	0.10	0.86	0.89	0.89	0.91	0.94

і за ступінчастим способом: спочатку при кімнатній температурі протягом 1 доби, а потім при нагріванні за 393, 403 або 413 К впродовж 15, 30, 45, 60 і 75 хв (табл. 5).

З табл. 3 видно, що з достатньою твердістю можна отримувати полімерні плівки вже за 3 доби структурування такої композиції. Покриття характеризується адгезією за методом решітчастого надрізу, рівного “одиниці”, та порівняно із плівками, в склад яких не входить ФОЕ, є більш стійкі до дії сильних кислот і лугів.

РЕЗЮМЕ. На основе эпоксидных смол ЭД-20, ЭД-22 и ЭД-24 и спиртов-теломеров, формулы $HOCH_2$-$(CF_2–CF_2)_nH$ (где n = 3, 4) синтезированы олигомеры, которые содержат одновременно эпоксидную группу и атомы фтора. Показано, что полученные олигомеры являются активными добавками к эпокси-олигомерным смесям.

Національний університет „Львівська політехніка”
Інститут органічної хімії НАН України, Київ

SUMMARY. Oligomers containing epoxy group as well as fluorine atoms have been synthesized on the basis of ED-20, ED-22, ED-24 epoxy resins and alcohol-telomers by general formula $HOCH_2(CF_2–CF_2)_nH$ (where n = 3, 4). It has been shown that synthesized oligomers are active additives of epoxy-oligomeric mixtures.

1. *Керимов А.Х.* // Пласт. массы. -2005. -№ 3. -С. 31—33.
2. *Велиев М.Г., Ищенко Н.Я., Чалабиева А.З., Шатирова М.И.* // Там же. -2007. -№ 6. -С. 23—24.
3. *Шаов А.Х, Алархановa З.З.* // Там же. -2005. -№ 6. -С. 7—20.
4. *Амирова Л.А.* // Пласт. массы. -2005. -№ 5. -С. 39—43.
5. *Суменкова О.Д., Лебедева Е.Д., Осипчук В.С.* // Там же. -2003. -№ 12. -С. 18—21.
6. *Велиев М.Г., Чалабиева А.З., Ищенко Н.Я., О.В. Аскеров.* // Там же. -2005. -№ 10. -С. 24—25.
7. *Майоров Д.Н., Дьячкова Н.А., Верхунов С.М., Кольцов Н.И.* // Пласт. массы. -2003. -№ 5. -С. 31—33.
8. *Назаров В.Г., Кондратов А.П., Платонов А.В. и др.* // Там же. -2007. -№ 7. -С. 34—36.

Надійшла 17.02.2010