

М.М. Братичак, Т.І. Червінський

ВИВЧЕННЯ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДУ ПЕРОКСИДНИХ ПОХІДНИХ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ У РОЗЧИНІ *

Досліджено у середовищі бензену та хлорбензену розклад пероксидних похідних діанової епоксидної смоли ЕД-20, полігліциділфенолформальдегідної смоли та 1,1-*bis*-[4,4'-(2,3-епоксипропокси)феніл]циклогексану при 383, 403 і 423 К та початкових концентраціях у розчині пероксидних груп 0.05, 0.10, 0.15 і 0.20 моль/л. Визначено ефективні енергії активації процесу та константи швидкості гомолітичного та індукованого розкладу.

У роботах [1—11] показано, що пероксидні похідні епоксидних смол знаходять застосування як активні структуруючі агенти композиційних систем [1—7] та ініціатори реакцій полімеризації [8—11]. Структурування полімерних систем та утворення за їх участю олігомерів з кінцевими епоксидними групами відбувається внаслідок розкладу —O—O— зв'язків, що містяться у пероксидних похідних епоксидних смол. Знання температурних умов розкладу —O—O— зв'язків, що містяться у пероксидних олігомерах на основі епоксидних смол, дозволяє правильно підібрати умови формування полімерних композиційних систем та синтезувати функційні олігомери із заданими характеристиками. У роботі [12] описано термічний розклад у масі пероксидних олігомерів, синтезованих на основі епоксидних смол та гідропероксидів, з використанням каталітичної системи, що складається із четвертинної солі амонію та гідроксиду калію. Більшість процесів, що приводять до утворення тривимірних структур, та синтез олігомерів за участю пероксидних похідних епоксидних смол відбуваються у розчині [3, 4, 8—11]. Водночас термічна стійкість таких сполук у розчині не вивчалась.

У роботі вивчена термічна стабільність у розчині пероксидних похідних епоксидних смол, синтезованих на основі різних за природою епоксидних смол та гідропероксидів з використанням каталітичної системи 18-краун-6 і $ZnCl_2$.

Для дослідження були використані пероксидні похідні епоксидних смол (ППЕС) на основі епоксидної смоли ЕД-20 та гідропероксиду *трет*-бутилу (ППЕС-I), гідропероксиду ізопропілбензену (ППЕС-II), 1,1-диметил-2-фенілетилгідропероксиду (ППЕС-III) і 1,1-диметил-3-фенілпропілгідропероксиду (ППЕС-IV), полігліциділфенолформальдегідної смоли і гідропероксиду *трет*-бутилу (ППЕС-V) та гідропероксиду ізопропіл-

бензену (ППЕС-VI) і 1,1-*bis*-[4,4'-(2,3-епоксипропокси)феніл]циклогексану та гідропероксиду *трет*-бутилу (ППЕС-VII) і гідропероксиду ізопропілбензену (ППЕС-VIII). Олігомери ППЕС-I – ППЕС-VIII синтезували за методиками робіт [13, 14], а їх характеристика подана у табл. 1.

Термічний розклад пероксидних олігомерів вивчали у скляних ампулах, у які завантажували розчин пероксидної похідної епоксидної смоли, приєднували до вакуумної системи та охолоджували у посудині Дюара сумішшю твердої вуглекислоти та ацетону. Заморожену систему вакуумували при залишковому тиску 5-10 Па. Ампули від'єднували від вакуумної системи, нагрівали до кімнатної температури і заповнювали інертним газом (сухий аргон). Після чотирьохкратного вакуумування та заповнення інертним газом ампули запаювали та поміщали в оливний термостат, у якому підтримувалась температура з точністю 0.1 К. Через певні

Т а б л и ц я 1

Характеристика ППЕС

Олігомер	Характеристика ППЕС		
	M_n	$[O]_{\text{акт}}$, %	Е.ч., %
ППЕС-I	430	3.2	9.5
ППЕС-II	495	4.0	9.0
ППЕС-III	510	3.3	6.9
ППЕС-IV	520	3.6	7.6
ППЕС-V	450	3.2	18.4
ППЕС-VI	520	3.1	18.5
ППЕС-VII	470	3.6	11.8
ППЕС-VIII	530	3.9	12.7

П р и м і т к а. Е.ч. — епоксидне число за [15], $[O]_{\text{акт}}$ — вміст активного кисню за [16].

* Роботу виконано за часткової фінансової підтримки УНТЦ (грант № 1930) у рамках проекту "Реакційно-здатні функціональні колоїдні носії для хімічної, біологічної та мікроелектронної технологій".

Т а б л и ц я 2

Константи швидкості термічного розкладу пероксидного олігомеру ППЕС-I

Розчинник	T, К	$K \cdot 10^5, \text{ c}^{-1}$ при концентрації, моль/л				$K_g \cdot 10^5, \text{ c}^{-1}$	$K_i \cdot 10^5, \text{ л/(моль} \cdot \text{c)}$	$E_{\text{акт}}, \text{ кДж/моль}$
		0.05	0.10	0.15	0.20			
Бензен	383	0.85 ± 0.17	1.21 ± 0.29	1.66 ± 0.32	2.00 ± 0.07	0.48	7.20	68.84
	403	2.42 ± 0.08	2.89 ± 0.28	3.30 ± 0.46	3.59 ± 0.23	2.10	9.40	68.84
	423	2.72 ± 0.06	3.19 ± 0.17	3.72 ± 0.26	4.18 ± 0.17	2.20	10.60	68.84
Бензен + іонол	403	0.74 ± 0.31	0.89 ± 0.08	1.42 ± 0.09	1.96 ± 0.09	0.33	6.80	—
Хлорбензен	383	0.43 ± 0.29	0.76 ± 0.35	1.08 ± 0.11	1.41 ± 0.16	0.18	6.60	56.75
	403	0.65 ± 0.21	1.03 ± 0.23	1.55 ± 0.05	1.87 ± 0.21	0.27	7.60	56.75
	423	1.08 ± 0.84	1.53 ± 0.19	2.06 ± 0.07	2.44 ± 0.07	0.65	9.00	56.75

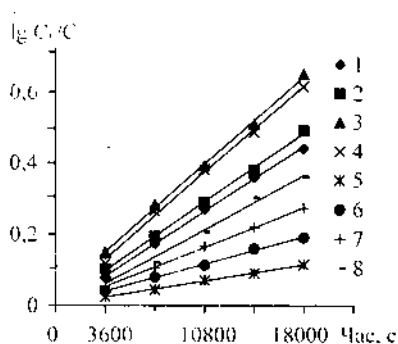


Рис. 1. Напівлогарифмічні анаморфози кривих термічного розкладу олігомеру ППЕС-I при 403 К у середовищі бензену (1—4) та хлорбензену (5—8). $C_0 = 0.05$ (1, 5); 0.10 (2, 6); 0.15 (3, 7) та 0.20 (4, 8) моль/л.

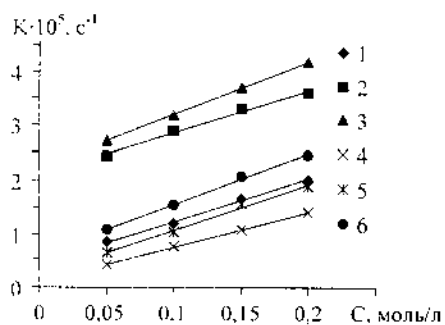


Рис. 2. Залежність констант швидкості розкладу олігомеру ППЕС-I від концентрації у бензені (1—3) та хлорбензені (4—6). Температура процесу 383 (1, 4); 403 (2, 5) та 423 (3, 6) К.

проміжки часу здійснювали відбір проб та аналізували їх на вміст активного кисню за методикою [16]. Термічний розклад ППЕС у розчині вивчали при 383, 403 та 423 К і початкових концентраціях пероксидних груп 0.05, 0.10, 0.15 та 0.20 моль/л у середовищі бензену та хлорбензену. Константи

швидкості розкладу ППЕС визначали з нахилу прямої, побудованої в координатах $\lg C_0/C = f(t)$. З метою визначення величин константи індукованого розкладу була вивчена залежність констант термолізу від концентрації ППЕС. Деякі з отриманих результатів подані на рис. 1—5 та у табл. 2 і 3.

Як видно з рис. 1 та 5, напівлогарифмічні анаморфози кінетичних кривих термічного розкладу ППЕС у бензені та хлорбензені мають прямолінійний характер. Це свідчить про те, що розклад пероксидних олігомерів описується рівнянням першого порядку.

Наведені в координатах $\lg C_0/C = f(t)$ результати (рис. 1 і 5) дозволили визначити константи швидкості термічного розкладу олігомерів у різних за природою розчинниках. Із табл. 2 та рис. 1 і 5 видно, що зміна концентрації ППЕС приводить до зміни величини константи швидкості термолізу. Це вказує на те, що у цьому випадку має місце індукований розклад [17].

З метою визначення величин константи індукованого розкладу була вивчена залежність констант термолізу від концентрації пероксидного олігомеру. Із рис. 2 видно, що при збільшенні концентрації ППЕС-I спостерігається мінімальне зростання величини константи швидкості розкладу, яке викликане індукованим розкладом олігомеру та може бути математично описане рівнянням [17]:

$$K = K_g + K_i \cdot C,$$

де K , K_g , K_i — константи швидкості загального, гомолітичного та індукованого розкладів відповідно; C — концентрація пероксидних груп.

Прямолінійна залежність зміни швидкості розкладу від концентрації пероксидного олігомеру у розчині дозволила, внаслідок екстраполяції на

"нульову" концентрацію, визначити константи гомолітичного (K_g) розкладу, а з кутів нахилу прямих до осі абсцис — константи індукованого (K_i) розкладу (табл. 2).

Для зменшення індукованого та більш точного визначення констант гомолітичного розкладу вивчали термоліз ППЕС-I у бензені з використанням інгібітора 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолу (іонолу). Його вибір, як свідчать дані літератури [18], пов'язаний з тим, що він успішно використовується для зменшення індукованого розкладу пероксидів, оскільки в його присутності вільні радикали дезактивуються внаслідок утворення стабільних продуктів. Термоліз ППЕС-I у бензені з використанням іонолу вивчали при 403 К та різних концентраціях пероксидних груп (рис. 3 і 4). Кількість інгібітора становила 1 моль у розрахунку на 1 г-екв активного кисню у пероксидному олігомері. Одержані результати подані у табл. 2.

З рис. 3 та табл. 2 видно, що введення у реакційне середовище іонолу дійсно зменшує константу швидкості розкладу пероксидних груп у ППЕС-I. Побудова графічних залежностей в координатах K від C дозволила визначити істинні константи швидкості як гомолітичного, так і індукованого розкладу. З даних табл. 2, можна зробити висновок, що розклад пероксидних груп у ППЕС-I має складний характер, який пов'язаний із присутністю в молекулі олігомеру різних за природою функційних груп (гідроксильних, епоксидних, пероксидних). Це підтверджується тим, що при зростанні концентрації пероксидних груп у розчині збільшується величини констант швидкості термічного розкладу.

При вивченні впливу температури на швидкість термічного розкладу —О—О— зв'язків встановлено, що така залежність підпорядковується закону Ареніуса. Знайдені при цьому значення енергії активації термолізу ППЕС-I у бензені та хлорбензені подані у табл. 2. Аналогічно вивчений термічний розклад ППЕС-II — ППЕС-VIII (рис. 5 і табл. 3).

Порівнюючи результати табл. 2 і 3, ми встановили, що найбільше значення констант термічного розкладу має ППЕС-II, синтезований на основі епоксидної смоли ЕД-20 та ароматичного гідропероксиду (гідропероксиду ізопропілбензену). Це погоджується з результатами термолізу пероксидних

похідних епоксидних смол, одержаних при розкладі таких олігомерів у масі [12]. Олігомери на основі епоксидних діанових смол, що містять пероксидні фрагменти ароматичного типу, на 10—15 К мають нижчу температуру розкладу, порівняно із сполуками, які мають аліфатичні пероксидні фрагменти [12].

У арилалкільних пероксидних похідних (ППЕС-III і ППЕС-IV) спостерігається зменшен-

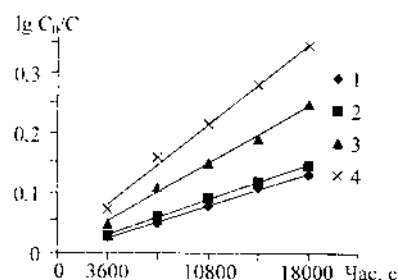


Рис. 3. Напівлогарифмічні анаморфози кривих термічного розкладу олігомеру ППЕС-I при 403 К у середовищі бензену з іонолом. $C_0 = 0.05$ (1); 0.10 (2); 0.15 (3) та 0.20 (4) моль/л.

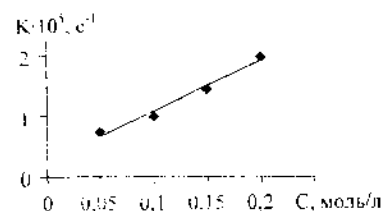


Рис. 4. Залежність констант швидкості розкладу олігомеру ППЕС-I від концентрації пероксидних груп у середовищі бензену з іонолом. Температура процесу 403 К.

Т а б л и ц я 3

Кінетичні параметри термічного розкладу пероксидних олігомерів у бензені

Пероксидний олігомер	$K \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$ при температурі			$E_{\text{акт}}, \text{кДж/моль}$
	383 К	403 К	423 К	
ППЕС-II	0.96 ± 0.08	2.37 ± 0.33	3.3 ± 0.41	31.03
ППЕС-III	1.08 ± 0.36	1.18 ± 0.16	1.53 ± 0.16	14.59
ППЕС-IV	0.42 ± 0.05	1.03 ± 0.13	1.44 ± 0.16	25.98
ППЕС-V	0.24 ± 0.06	1.26 ± 0.24	1.32 ± 0.18	56.85
ППЕС-VI	0.55 ± 0.01	1.06 ± 0.25	1.11 ± 0.19	23.26
ППЕС-VII	0.55 ± 0.07	0.97 ± 0.07	1.69 ± 0.29	37.23
ППЕС-VIII	0.36 ± 0.01	0.74 ± 0.05	0.83 ± 0.04	27.63

П р и м і т к а. Концентрація пероксидних груп у досліджуваних олігомерах складала 0.05 моль/л.

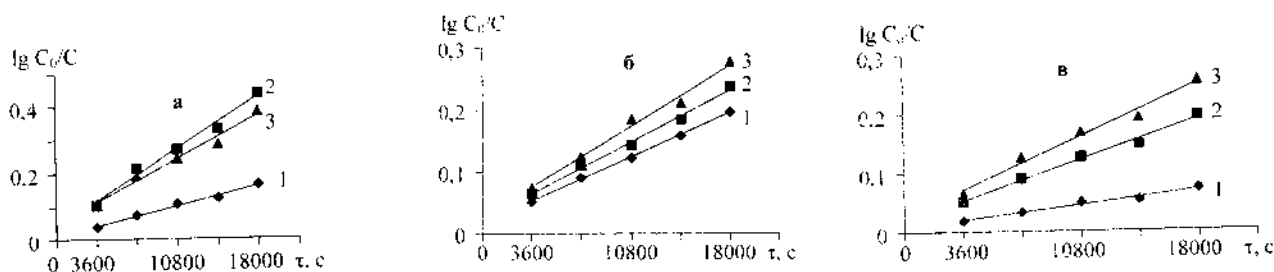


Рис. 5. Напівлогарифмічні анаморфози кривих термічного розкладу олігомерів ППЕС-II (а), ППЕС-III (б) та ППЕС-IV (в) при 383 (1), 403 (2) і 423 (3) К у середовищі бензену. Концентрація пероксидних груп складає 0.05 моль/л.

ня констант швидкості порівняно з ППЕС-II. Тобто, чим більш віддалене бензолне ядро у пероксидному фрагменті, тим стійкіший $-O-O-$ зв'язок у сполуці. Більш стійкими, порівняно з пероксидними похідними на основі смоли ЕД-20, є олігомери на основі полігліциділфенолформальдегідної смоли та 1,1-*bis*-[4,4'-(2,3-епоксипропоксифеніл)циклогексану, причому ППЕС-VII та ППЕС-VIII проявляють найбільшу термічну стійкість (табл. 3).

Отримані результати погоджуються з описаними раніше [12], у яких вказується, що при розкладі пероксидних олігомерів на основі епоксидної смоли ЕД-20 та полігліциділфенолформальдегідної смоли у масі, найбільшу термічну стійкість проявляють сполуки, синтезовані на основі полігліциділфенол-формальдегідної смоли.

Таким чином, на основі проведених досліджень встановлено, що у розчині вже при 403 К спостерігається достатньо інтенсивний розклад пероксидних груп. Присутність іонулу в системі не дозволяє зменшити індукований розклад, що вказує на складність самого процесу, причому полярний розчинник (хлорбензен) приводить до зменшення величин констант швидкості термічного розкладу пероксидних олігомерів на основі епоксидних смол.

РЕЗЮМЕ. Изучено термическое разложение пероксидных производных на основе разных по природе эпоксидных смол в среде бензена и хлорбензена при разных начальных концентрациях пероксидных групп в растворе. Определены константы скорости гомолитического и индуцированного разложения, а также эффективные энергии активации этого процесса.

SUMMARY. The thermal decomposition of peroxy derivatives which are based on the different epoxy resins in the media of benzene and chlorinebenzene with different initial concentrations of peroxy groups in the solution

has been examined. Rate constants of homolytic and induced decompositions together with effective activation energy of this process have been determined.

1. Лотаков В.С., Корнев В.М., Братичак М.Н., Бычков В.А. // Каучук и резина. -1990. -№ 9. -С. 12, 13.
2. Братичак М.М., Березовська Н.І. // Укр. хим. журн. -1994. -**60**, № 1. -С. 96—101.
3. Bratychak M., Brostow W. // Polymer Engineering and Science. -1999. -**39**, № 8. -P. 1541—1549.
4. Братичак М.М., Бростов В.К., Братичак М.М. // Доп. НАН України. -2001. -№ 1. -С. 148—150.
5. Базиляк Л.І., Братичак М.М., Духачек В. // Укр. хим. журн. -2001. -**67**, № 1. -С. 61—64.
6. Bratychak M., Bazylyak L., Bratychak M., Duchacek V. // Plasty a Caucuk. -2001. -**38**, № 6. -P. 164—166.
7. Братичак М.М., Гагін М.Б., Братичак М.М., Гринишин О.Б. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 1. -С. 60—63.
8. Gagin M., Bratychak M., Brostow W., Shyshchak O. // Mat. Res. Innovat. -2003. -**7**, № 5. -P. 291—294.
9. Gagin M., Bratychak M., Shyshchak O., Waclawek W. // Chemia i inzenieria ekologiczna. -2004. -**11**, № 1. -S. 27—40.
10. Chervinsky T., Bratychak M., Gagin M., Waclawek W. // Ibid. -2004. -**11**, № 11. -S. 1225—1231.
11. Братичак М.М., Кутень О.І., Гагін М.Б. // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 6. -С. 124—127.
12. Братичак М.М., Кочубей В.В., Базиляк Л.І., Ван-Чин-Сян Ю.Я. // Там же. -2003. -**69**, № 2. -С. 120—123.
13. Братичак М.М., Червінський Т.І., Гагін М.Б. // Доп. НАН України. -2004. -№ 6. -С. 145—148.
14. Братичак М.М., Червінський Т.І., Гагін М.Б. та інші. // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 5. -С. 50—54.
15. Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. -М.: Химия, 1971.
16. Антоновский Л.В., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. -М.: Химия, 1978.
17. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений. -М.: Химия, 1979.
18. Еришов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А. Пространственно затрудненные фенолы. -М.: Химия, 1972.