

УДК 678.686: 547.46:678.01: 544.016.2

*Є.В. Лобко, Н.В. Козак, Г.М. Нестеренко, В.В. Клепко*

## **ВПЛИВ МУЛЬТИПРОТОННИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ НА ТЕРМОСТІЙКІСТЬ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ**

**Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ**

Досліджено вплив двоосновних карбонових кислот на термостійкість епоксидних композитів. Виявлено, що термостійкість композицій спадає в ряду: ЕД-8/лимонна кислота > ЕД-8/щавлева кислота > ЕД-8/адипінова кислота.

**Вступ**

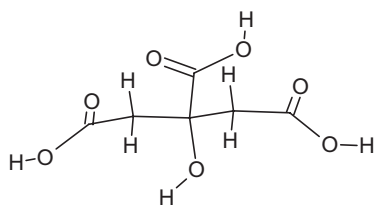
Епоксидіанові смоли є перспективною органічною основою для протонопровідних мембран. Вони є діелектриками відносно електронної провідності та здатні до ковалентного зв'язування з мультипротонними кислотами [1,2]. Відомо, що неорганічні та карбонові кислоти, а також їх похідні використовуються як твердники епоксидних смол, а одноосновні карбонові кислоти — як модифікатори епоксидів [3–8]. Дослідження рівнів протонної провідності епоксидних композицій на основі епоксидіанового олігомеру ЕД-20 та ортофосфорної кислоти показали суттєве зростання цих рівнів (на 3–5 порядків) при переході від зшитої композиції до композиції з прищепленою кислотою [9]. Однак в останньому випадку термостійкість системи погіршується. Розширення температурного інтервалу стійкості епоксидних систем з прищепленою мультипротонною кислотою можна досягти за рахунок використання додаткових твердників епоксиду, які при зшиванні формують термостійкі структури, утворення та розклад яких не каталізуються кислотами, та/або заміною кислоти у композиції [10].

В даній роботі розглянуті термостійкі системи на основі епоксидних смол з ковалентно прищепленими мультипротонними карбоновими кислотами, здатними до дисоціації та/або відщеплення атомів водню.

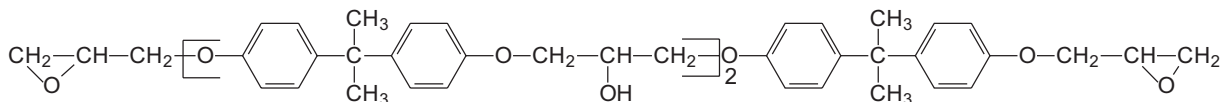
**Експериментальна частина**

Для одержання епоксидних композицій з прищепленими карбоновими кислотами як епоксидну основу використовували епоксидіановий олігомер зі значенням епоксидного числа 8 (ЕД-8,  $t_{пл}=110^{\circ}C$ ) загальної формули (схема), та двоосновні карбонові кислоти.

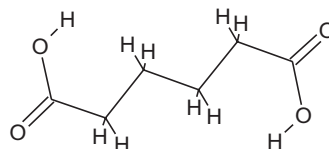
Для одержання епоксидної композиції з прищепленими карбоновими кислотами використовували лимонну (ЛК;  $t_{пл}=146^{\circ}C$ ), адипінову (АК;  $t_{пл}=153,5^{\circ}C$ ) та щавлеву (ЦК;  $t_{пл}=189,5^{\circ}C$ ) кислоти у масових співвідношеннях компонентів: ЕД-8/ЛК=2,36/1; ЕД-8/АК=3/1; ЕД-8/ЦК=5/1.



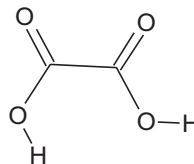
ЛК



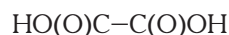
Схема



АК



ЦК



Тверднення усіх композицій здійснювали в дві стадії. Перша стадія — витримування гомогенізованої суміші протягом 15 хв за температури, яка на  $10^{\circ}C$  перевищує температуру плавлення модифікатора. Друга стадія — спікання за температури від  $120^{\circ}C$  до  $170^{\circ}C$  та тиску 100 атм. протягом 30 хв.

Проходження реакції прищеплення карбонових кислот по епоксидним групам контролювали за допомогою ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри отверднених систем реєстрували на приладі TENSOR 37 „Bruker” за кімнатної температури методом багатократного порушеного повного внутрішнього відбиття (БППВВ). Для порівняльного оцінювання смуг поглинання в діапазоні  $4000-1800\text{ см}^{-1}$  криві нормували, використовуючи як внутрішній стандарт смугу площинних валентних коливань C—H-зв'язку в ароматичних кільцях бісфенолу —  $\nu(C-H)$  з хвильовим числом  $2929\text{ см}^{-1}$ , а для смуг поглинання в діапазоні  $1800-400\text{ см}^{-1}$  — смугу площинних деформаційних коливань  $\delta(C-H)$  в ароматичному кільці з хвильовим числом  $1085\text{ см}^{-1}$ .

Динамічний ТГА аналіз виконували з використанням дериватографа DERIVATOGRAPH Q-1500D system F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey в інтервалі температур від 20 до  $700^{\circ}C$  в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції. Швидкість зростання температури — 10 град/хв. Початкова маса зразків — 50 мг. Зразки попередньо подрібнювали в умовах, що виключають механодеструкцію полімерів. Температурні інтервали стадій розкладу оцінювали за диференційними кривими втрати маси (ДТГ), враховуючи той факт, що площа піка кривої ДТГ

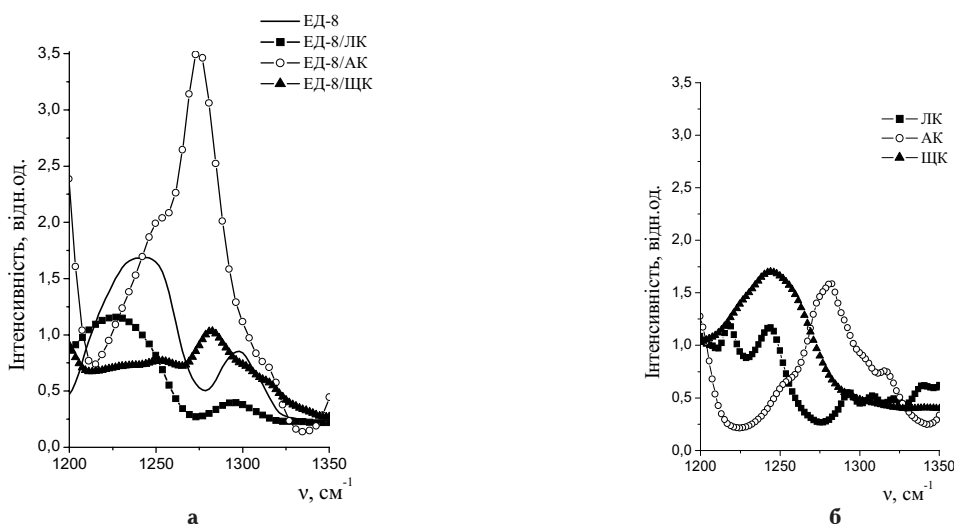


Рис. 1. Смути коливань композицій на основі ЕД-8 з карбовими кислотами (а) та самих карбових кислот (б) в діапазоні 1200–1350  $\text{cm}^{-1}$

пропорційна втраті маси на відповідній стадії (ДТГ), а ступінь розділення стадій на кривих ДТГ суттєво перевищує можливості інтегральних кривих втрати маси (ТГ) [11]. Аналіз теплового ефекту різних стадій розкладу композицій оцінювали з кривих ДТА.

#### Результати та їх обговорення

Протікання реакції бісфенольного епоксидного олігомеру з карбовою кислотою залежить від багатьох факторів, зокрема, співвідношення компонентів, температурних умов та присутності малих добавок протондонорів (зокрема води) [2,4,8,12,13].

Реакцію епоксидного олігомеру ЕД-8 з карбовими кислотами контролювали з використанням ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням [16] за зміною інтенсивності та/або положення характеристичних смуг поглинання відповідних груп: смуга валентних коливань  $\nu(\text{C}-\text{O}_{\text{епокси}})$  оксиранового кільця при  $1245 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O}_{\text{епокси}})_{\text{цис}}$  при  $827-829 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O}_{\text{епокси}})_{\text{транс}}$  при  $913 \text{ cm}^{-1}$ , валентних коливань  $\nu(\text{C}=\text{O})$  карбоксильних груп карбових кислот в області від  $1700$  до  $1750 \text{ cm}^{-1}$ , смуги коливань естерної групи, що утворилась,  $\nu(\text{C}-\text{O})$  в області від  $1230$  до  $1250 \text{ cm}^{-1}$  та  $\nu(\text{C}=\text{O})$  в області  $1680-1755 \text{ cm}^{-1}$ .

На рис. 1–3 наведені ІЧ-Фур'є-спектри вихідних сполук та епоксидних композицій у частотних діапазонах  $1680-1780 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1200-1325 \text{ cm}^{-1}$  та  $770-870 \text{ cm}^{-1}$ .

Згідно з даними ІЧ-спектроскопії протікання реакції відбувається за епоксидними групами з розкриттям оксиранового циклу. Як видно з рис. 1, смуга валентних коливань  $\nu(\text{C}-\text{O}_{\text{епокси}})$  при  $1245 \text{ cm}^{-1}$ , характерна для оксиранового кільця, зникає для композицій з АК та ЩК. Для ЕД-8/ЛК вищезазначена смуга коливань зміщується до  $1227 \text{ cm}^{-1}$  та знижується за інтенсивністю в 1,5 рази. Враховуючи наявність в цій області досить інтенсивних смуг дублету  $\nu(\text{C}-\text{O})$

при  $1243$  та  $1218 \text{ cm}^{-1}$  [14–16], характерних для лимонної кислоти, можна очікувати, що протікання реакції за оксирановими групами для композиції ЕД-8/ЛК також є повним.

З цим твердженням узгоджується зникнення в спектрі отвердненої композиції ЕД-8/ЛК смуги коливань  $\nu(\text{C}-\text{O}_{\text{епокси}})_{\text{транс}}$  при  $913 \text{ cm}^{-1}$ , характерної для транс-конфігурації епоксидних груп. З рис. 2 видно також значне зменшення інтенсивності смуги  $\nu(\text{C}-\text{O}_{\text{епокси}})_{\text{цис}}$  в області  $827-829 \text{ cm}^{-1}$  для всіх композицій: у 1,28 рази для ЕД-8/ЛК, у 1,5 рази для ЕД-8/АК та у 2,6 рази для ЕД-8/ЩК [15].

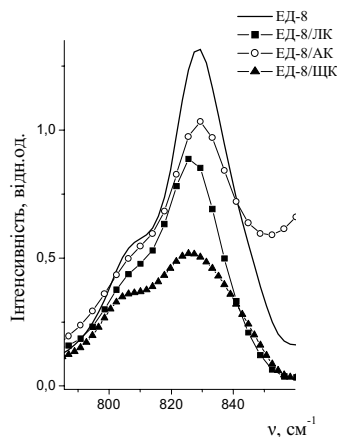


Рис. 2. Смути коливань композицій на основі ЕД-8 та карбових кислот в діапазоні  $770-870 \text{ cm}^{-1}$

Присутність смуги  $\nu(\text{OH})$  в ІЧ-спектрі композиції (ЕД-8/ЛК) при  $3435 \text{ cm}^{-1}$  може свідчити як про коливання в гідроксильній групі прищепленої карбової кислоти, так і про наявність залишкових вторинних гідроксильних груп епоксидної смоли, що не прореагували. Для зразка ЕД-8/АК така смуга відсутня.

Про прищеплення карбових кислот до фун-

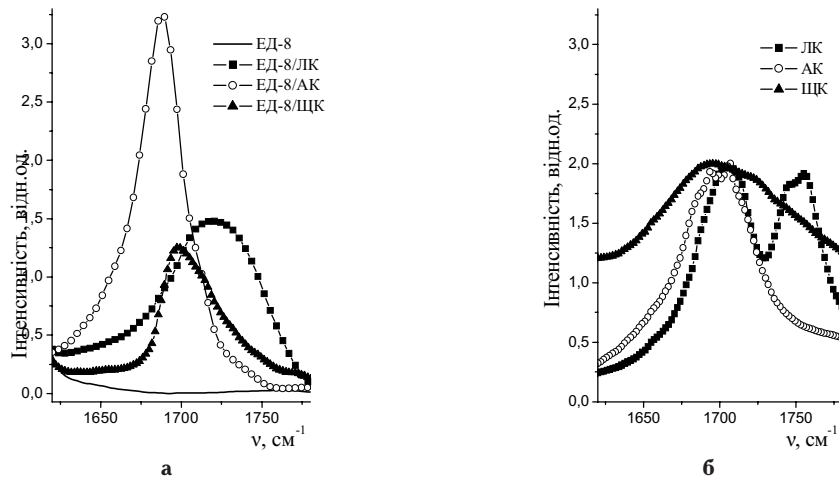


Рис. 3. Смути коливань композицій на основі ЕД-8 з карбоновими кислотами (а) та самих карбонових кислот (б) в діапазоні 1620–1780  $\text{cm}^{-1}$

кціональних груп епоксидної смоли з утворенням естерної групи свідчить поява на спектрах композицій характеристичних смуг коливань цієї групи:  $\nu(\text{C}-\text{O})$  в області 1230–1250  $\text{cm}^{-1}$  та  $\nu(\text{C}=\text{O})$  в області 1680–1755  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1, 3).

При введенні ЛК в ЕД-8 зникає дублет  $\nu(\text{C}=\text{O})$  при 1700 та 1750  $\text{cm}^{-1}$ , характерний для вихідної ЛК, і з'являються смуги  $\nu(\text{C}-\text{O})$  при 1230  $\text{cm}^{-1}$  та  $\nu(\text{C}=\text{O})$  при 1720  $\text{cm}^{-1}$ , характерні для естерної групи.

У ІЧ-спектрі ЕД-8/АК зникає смуга  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1720  $\text{cm}^{-1}$  дублету, характерного для карбоксильної групи АК, з'являється смуга  $\nu(\text{C}-\text{O})$  при 1250  $\text{cm}^{-1}$ , що характерна для естерної групи, смуга дублету при 1706  $\text{cm}^{-1}$  (коливання  $\nu(\text{C}=\text{O})$  у карбоксильній групі АК) зміщується до 1688  $\text{cm}^{-1}$  та суттєво зростає її інтенсивність. Згідно з [14] зсув  $\nu(\text{C}=\text{O})$  в область менших довжин хвиль може бути результатом утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку між атомом водню у вільній карбоксильній групі та атомом кисню в естерній групі.

Для композиції ЕД-8/ЩК смуга  $\nu(\text{C}=\text{O})$  при 1697  $\text{cm}^{-1}$  не змінює свого положення проте значно звужується та знижується за інтенсивні-

стю в 1,6 рази, порівняно зі смугою коливань  $\nu(\text{C}=\text{O})$  у ЩК (що свідчить про розрив міжмолекулярних водневих зв'язків між молекулами щавлевої кислоти та з молекулами води), зникає смуга  $\nu(\text{C}-\text{O})$ , характерна для карбоксильної групи, при 1245  $\text{cm}^{-1}$ , та з'являється смуга  $\nu(\text{C}-\text{O})$ , характерна для естерної групи, при 1280  $\text{cm}^{-1}$ .

Вплив використаних низькомолекулярних карбонових модифікаторів на термостійкість та термоокисну деструкцію епоксидних композицій досліджували методом термогравіметрії. На рис. 4. наведені типові криві термогравіметричного аналізу (ТГА) досліджених композицій.

Як видно з рис. 4, термоокисна деструкція композицій на основі ЕД-8 та карбонових кислот є багатостадійним процесом. У загальному випадку для всіх зразків можна виділити чотири стадії.

На першій низькотемпературній стадії (30–150 $^{\circ}\text{C}$ ) відбувається видалення залишків сорбованої та кристалічної води в кислотах, що супроводжується виділенням тепла (див.криву ДТА). Друга стадія (150–250 $^{\circ}\text{C}$ ) характеризується інтенсивною втратою маси та значним тепловиділенням, що відповідає окиснювальним процесам з утворенням газоподібних продуктів. Для третьої (250–

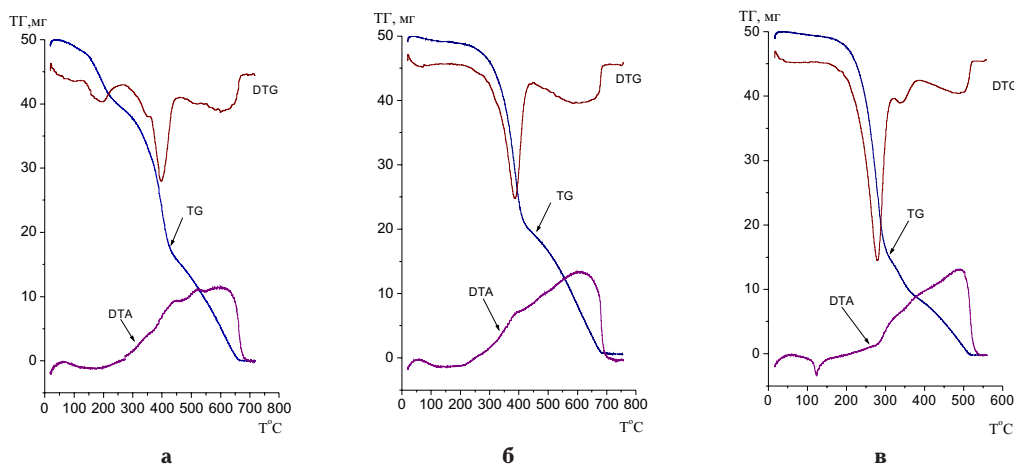


Рис. 4. Криві ТГА для композицій: а – ЕД-8/ЛК; б – ЕД-8/ЩК; в – ЕД-8/АК

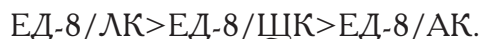
450°C) стадії характерно зменшення швидкості втрати маси та зростання тепловиділення, що відповідає окиснювальним процесам з утворенням рідких продуктів. Четверта високотемпературна стадія (450–660°C) з інтенсивним тепловиділенням відповідає вигоранню вуглецевого скелету.

Як видно з наведених кривих ТГА, будова модифікатора впливає на характер термоокиснювальної деструкції епоксидної композиції.

Відмінністю кривих ТГА для ЕД-8/ЛК є наявність втрати маси в області температур 120–250°C (з втратою маси до 12%), що супроводжується ендотермічним піком на кривій ДТА і вказує на значний вплив процесу дегідратації ЛК. Інтенсивний розклад композиції ЕД-8/ЛК відбувається в температурному інтервалі 250–450°C з максимальною швидкістю розкладу при 400°C (втрата маси 45%).

Для композицій ЕД-8/ЦК та ЕД-8/АК характер термоокиснювальної деструкції є подібним, максимальна швидкість їх розкладу досягається при температурах 385°C та 280°C з втратою маси до 50% та 70%, відповідно.

З аналізів термогравіметричних кривих композицій на основі ЕД-8 та карбонових кислот випливає, що термостійкість композицій спадає в ряду:

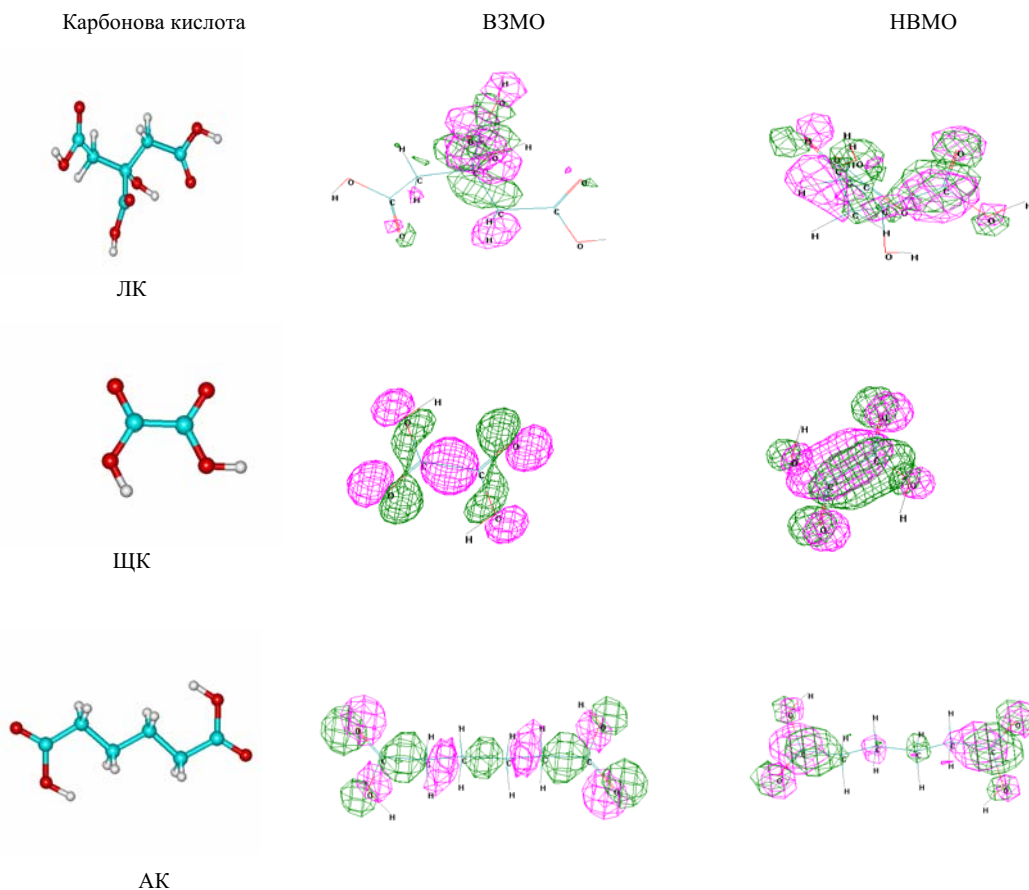


Особливістю кривих ТГА композиції ЕД-8/АК є наявність ендотермічного піка при

120°C на кривій ДТА, який не супроводжується втратою маси. Такий характер кривих ТГА відповідає плавленню кристалічної складової композиції ЕД-8/АК. Оскільки для АК  $t_{\text{пл}} = 153,5^\circ\text{C}$  цей процес не можна пов'язати з плавленням АК, яка не прищепилась до епоксиду.

Особливості термоокиснювальної деструкції розглянутих епоксидних композитів можна пов'язати з різним характером хімічного прищеплення розглянутих карбонових кислот до епоксидного олігомеру, зумовленим як різною будовою використаних карбонових кислот, так і різною реакційною здатністю ЛК, ЦК та АК. Якщо ЦК та АК мають однакові реакційні центри (2 карбоксильні групи) та відрізняються довжиною ланцюга, то ЛК, окрім двох кінцевих карбоксильних груп має додатково карбоксильну та гідроксильну групу, які розташовані в площині симетрії молекули.

Аналіз реакційної здатності та наявності реакційних центрів на карбоксильних групах розглянутих кислот було проаналізоване за допомогою комплексу хімічного моделювання HyperChem згідно з методом, запропонованим у [13]. Розрахунок виконували для ізолюваних молекул в рамках наближення МОЛКАО напівемпіричним методом РМЗ з оптимізацією геометрії. Розраховані для оптимізованих систем ІЧ-спектри деяких конформерів розглянутих карбонових кислот узгоджуються з ІЧ-спектрами, знятими для вихідних реагентів синтезу.



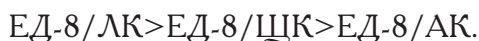
Аналіз складу та вузлової будови ГРМО карбонових кислот показує розташування реакційних центрів на карбоксильних групах ЛК, ЦК та АК для НВМО.

Наявність вузла НВМО на зв'язку С—О карбоксильних груп ЦК та АК вказує на активність цих груп в реакціях, в яких ЦК і АК виступають, як акцептори електронів.

ЛК має реакційні центри як для НВМО (розташовані на всіх карбоксильних групах), так і для ВЗМО (на групах в центрі симетрії). У загальному випадку можна зробити висновок, що реакційна здатність ЛК, порівняно зі ЦК та АК, є вищою за рахунок більшої кількості реакційних центрів при взаємодії з електронодонором та на відміну від ЦК та АК, можливості реалізації взаємодії з акцептором електронів.

#### **Висновки**

Таким чином, показано, утворення композицій на основі епоксидної смоли та карбонових кислот з прищепленням останніх з розкриттям оксиранових кілець олігомерного ланцюга. Показано, що термостійкість композицій з прищепленими органічними кислотами спадає в ряду:



#### **СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Steele B.C.H., Heinzl A. Materials for fuel-cell technologies // Nature. — 2001. — Vol.414. — P.345-350.
2. Nikolaev P.V., Lebedeva L.N. Inorganic Phosphate Curing Agents for Epoxy Composite Materials // Russian Journal of Applied Chemistry. — 2002. — Vol.75. — № 8. — P.1223-1226.
3. Сорокин М.Ф., Шодэ А.Г., Германова Э.Л. Каталитические реакции отверждения эпоксидных смол ангидридами карбоновых кислот / Лакокрас. материалы и их применение. — 1967. — № 5. — С.67-71.
4. Евтушенко Р.Т., Мошинский Л.Я., Белецкая Т.В. Кинетика процесса отверждения эпоксидной смолы ЭД-5 ангидридами в присутствии 2,4,6-транс-диметиламинометил-

фенола / Высокомол. соед. Сер.А. — 1974. — Т.23. — С.1343-1349.

5. Николаев П.В., Исляйкин М.К. Кинетические и квантовохимические исследования раскрытия б-оксидного цикла кислотами // Журн. общ. химии. — 2003. — Т.73. — Вып.1. — С.103-109.

6. Исследование химических реакций при отверждении эпоксиднофенольных композиций / М.Ф. Сорокин, Э.А. Кочнова, Л.П. Петрова, Н.К. Мягкова // Лакокрас. материалы и их применение. — 1985. — № 2. — С.20-25.

7. Изучение реакции с участием воды в эпоксиднофенольных композициях / Сорокин М.Ф., Кочнова Э.А., Николаев П.В., Финякин Л.Н., Чепикова И.К. // Лакокрас. материалы и их применение. — 1986. — С.10-12.

8. Николаев П.В., Дмитриева М.А. Ингибирующий эффект воды в реакциях б-оксидных соединений с кислотами // Журнал Органической Химии. — 1995. — Т.65. — Вып.1. — С. 116-120.

9. Діелектричні властивості та протонна провідність епоксидних олігомерів, модифікованих мультипротонними неорганічними та карбоновими кислотами / Є.В. Лобко, Е.А. Лисенков, Н.В. Козак, В.В. Клепко // Фундаментальні проблеми водневої енергетики. — 2010. — С.74.

10. Хімічна структура, діелектричні та функціональні характеристики діанових епоксидів з прищепленими протонгенними групами / Є.В. Лобко, Н.В. Козак, Г.М. Нестеренко, В.В. Клепко // Фундаментальні проблеми водневої енергетики. — 2010. — С.72.

11. Новые методы получения и исследования полимеров. — К.: Наук. думка, 1978. — 264 с.

12. Панкратов В.А., Френкель Ц.М., Файнлейб А.М. 2-оксазолидоны // Успехи химии. — 1983. — Т.7. — № 6. — С.1018-1052.

13. Kozak N.V., Nizelskii Yu.N. Alternative reactivity of isocyanates. Ways of Activation in Polymerization Processes / Ukr. Polym. J. — 1994. — Vol.3. — № 1-4. — P.20-38.

14. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. — М.: Изд-во иностр. лит. — 1957. — 444 с.

15. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке. — М.: Химия. — 1976. — 471 с.

16. Таблицы характеристических частот групп атомов / Методические указания. — Киев. — 1969. — 26 с.

Надійшла до редакції 6.10.2011