

УДК 678.643

*Червінський Т.І., канд. хім. наук, асистент,
Яцишин О.І., ст. лаборант,
Братичак М.М., доктор хім. наук, професор,
зав. кафедри ХТПНГ,
Національний університет
"Львівська політехніка", м. Львів*

СТРУКТУРУВАННЯ ЕПОКСИ-ОЛІГОЕСТЕРНИХ СУМІШЕЙ У ПРИСУТНОСТІ ПЕРОКСИДО-МЕТАКРИЛОВІСНОГО ОЛІГОМЕРУ

Постановка проблеми

На сьогоднішній день, коли полімерні матеріали повністю витіснили з народного господарства (медицини, електротехніки, мікроелектроніки, будівництва, судно- та кораблебудування) матеріали на основі природних речовин, вагоме місце у виробництві виробів на основі високомолекулярних сполук займають епоксидні смоли. Інтерес науковців та дослідників до цих смол зумовлений тим, що вироби на їхній основі характеризуються добрими експлуатаційними властивостями. Захисні покриття та плівки мають непогані діелектричні властивості й адгезію, високу твердість, вологостійкість. Поряд з цим, епоксидні смоли відносяться до тих олігомерів, які сумісні з різними за природою полімерами і тому також знаходять застосування як зв'язуючі при виробництві прес-матеріалів, склопластиків, клеїв, заливних компаундів тощо. Однак, нестримний розвиток промисловості ставить нові вимоги до виробів (епокси-полімерних композиційних матеріалів) на основі епоксидних смол, зокрема: негорючість, нетоксичність, стійкість до дії агресивних середовищ, довкілля, різкої зміни температури тощо. Для задоволення цих вимог покращувати експлуатаційні властивості виробів на основі вище зазначених олігомерів можна, з одного боку, внаслідок створення нових високомолекулярних сполук, а з іншого – модифікацією властивостей існуючих. Можливість створення композиційних сумішей з полімерами різної будови, вироби на основі яких характеризувалися б непоганими експлуатаційними характеристиками, може бути досягнута у випадку, коли молекули епоксидної смоли хімічно зв'язуються з молекулами іншого полімеру. Для цього полімер повинен містити у своїй структурі функціональні групи, здатні при кімнатній температурі або нагріванні взаємодіяти з епоксидними групами смоли. При відсутності функціональних груп у полімері така сполука в епоксидній композиції відіграє роль тільки пластифікатора.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Суміщення епоксидних смол з олігомерами іншої природи здійснюють, з одного боку, для здешевлення матеріалів на основі епоксидів, а з іншого – з метою покращання властивостей виробів на їхній основі [1].

На особливу увагу заслуговують суміші, в склад яких крім епоксидної смоли входять олігомери, що містять у своїй структурі ненасичені подвійні зв'язки [1, 2]. У більшості випадків ненасичені олігомери слугують пластифікаторами епоксидних композицій і хімічно не зв'язані з полімерною сіткою структурованої епоксидної смоли [1, 2]. Однак така пластифікація епоксидних композицій, незважаючи на те, що дозволяє зменшити крихкість виробів, у загальному, не покращує їх експлуатаційних властивостей. Це зумовлено тим, що ненасичений олігомер, який хімічно не зв'язаний з молекулами епоксидної смоли,

в процесі експлуатації полімерного матеріалу “випотіває” на поверхню виробу і тим самим погіршує його властивості [3]. З метою покращання властивостей епокси-олігомерних композицій, в суміш яка містить промислову діанову епоксидну смолу, олігоестеракрилат ТГМ-3 додатково вводять пероксид бензоїлу, диметиланілін і малеїновий ангідрид [4]. Для розбавлення такої суміші часто використовують мономери, зокрема стирол [4, 5]. Епокси-олігомерні композиції готують перемішуванням олігоестеракрилату з епоксидною смолою у співвідношенні 2:1 мас. частин відповідно. Структурування проводять ступінчасто, спочатку при кімнатній температурі і надалі при 363 К. Ангідрид кислоти, що міститься у суміші за цих умов реагує з епоксидною смолою з утворенням замість епоксидних груп, фрагментів ненасиченого ангідриду [5]. Надалі, у присутності пероксиду бензоїлу, який вже при 353 К здатний утворювати вільні радикали, відбувається тривимірна кополімеризація молекул олігоестеракрилату ТГМ-3, модифікованої ангідридом епоксидної смоли та стиролу [5]. Така композиція, незважаючи на покращання властивостей виробів на її основі є багатокомпонентною і нестабільною при зберіганні.

Мета роботи

Вивчити процес структурування епокси-олігоестерних сумішей на основі промислової діанової епоксидної смоли ЕД-22 у складі якої окрім олігоестеракрилату ТГМ-3 був би присутній синтезований нами раніше пероксидо-метакриловмісний олігомер (ПМВО).

Експериментальна частина

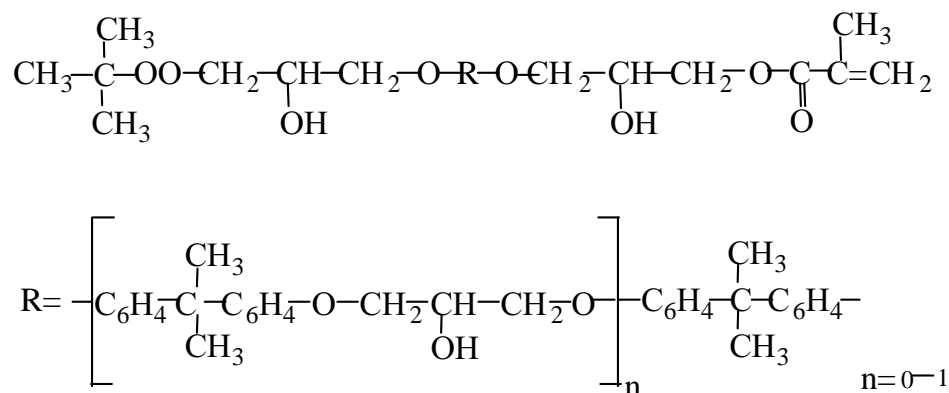
У роботі вивчена можливість створення тривимірної полімерної сітки на основі епокси-олігомерних сумішей, які не містять ангідриду кислоти, мономеру, пероксиду бензоїлу та прискорювача його розкладу (диметиланіліну).

Епокси-олігомерна суміш, крім діанової епоксидної смоли ЕД-22 і олігоестеракрилату ТГМ-3, містила модифіковану гідропероксидом трет-бутилу метакриловмісну епоксидну смолу ЕД-22 та поліетиленполіамін (ПЕПА).

Роль ПМВО у такій суміші полягає у тому, що він при нагріванні слугує джерелом вільних радикалів, які здатні викликати полімеризацію ненасичених зв'язків, що містяться у молекулі олігоестеракрилату ТГМ-3. Це дозволить разом з ПЕПА утворювати продукт, у якому всі компоненти епокси-олігомерної суміші будуть зв'язані між собою у єдину полімерну сітку.

Використана для роботи діанова епоксидна смола марки ЕД-22 українського виробництва з молекулярною масою (M_n) 350 г/моль та епоксидним числом (е.ч.) 22,2%.

Пероксидо-метакриловмісний олігомер формули



отриманий нами внаслідок хімічної модифікації метакриловмісної епоксидної смоли ЕД-22 (МЕС) гідропероксидом трет-бутилу у присутності хлориду цинку, як каталізатора.

Кількість гідропероксиду трет-бутилу, що була використана для реакції становила 3 молі на 1 епоксидну групу МЕС. Модифікацію смоли здійснювали у середовищі ізопропілового спирту за 323 К впродовж 7 год. Для синтезованого ПМВО знайдено: M_n 510 г/моль, е.ч. 0 % і вміст активного кисню ($[O]_{\text{акт}}$) 3,2%.

Олігоестеракрилат ТГМ-3 – товарний продукт підприємства “Барвник” (м. Рубіжне, Україна) з M_n 280 г/моль.

ПЕПА – промисловий продукт марки “Б”.

Епокси-олігомерні композиції, склад яких поданий у табл.1, готували перемішуванням за кімнатної температури епоксидної смоли ЕД-22 з ПМВО та олігоестеракрилатом ТГМ-3 до одержання однорідної суміші. До утвореної суміші при перемішуванні додавали ПЕПА. Композиції наливом наносили на попередньо знежирені скляні пластинки і проводили ступінчасте їх структурування спочатку за кімнатної температури впродовж 24 год., а потім при нагріванні (383, 403 або 423 К) впродовж 15-75 хв.

Контроль за структурними змінами здійснювали внаслідок визначення твердості полімерних плівок на маятниковому приладі М-3 за кімнатної температури та гель-фракції подрібнених зразків в апараті Сокслета при екстракції їх ацетоном впродовж 12 год. Отримані результати проведених досліджень зображено на рис. 1-3 та подано у табл. 2, 3.

Таблиця 1 – Склад епокси-олігоестерних сумішей

Компоненти, мас. част.	Композиція		
	I	II	III
Смола ЕД-22	90,0	90,0	90,0
ПМВО	-	10,0	10,0
ТГМ-3	10,0	10,0	-
ПЕПА	14,0	14,0	14,0

Як бачимо з результатів, зображених на рис. 1-3 та поданих у табл. 2, 3 вміст гель-фракції у композиціях та твердість отриманих полімерних плівок залежить як від кількості метакриловмісного пероксидного олігомеру, промислової епоксидної смоли ЕД-22, олігоестеракрилату ТГМ-3, так і від тривалості й температури структурування.

Структурування композицій I, II, III (табл.1) за кімнатної температури впродовж 24 годин відбувається неоднаково і залежить від складу епокси-олігоестерної суміші.

Таблиця 2 – Залежність вмісту гель-фракції та твердості композицій від складу суміші за кімнатної температури впродовж 24 год.

Номер композиції	Показник	Значення показника за н.у. впродовж 24 год
I	G	46,5
	T	0,0
II	G	67,3
	T	0,07
III	G	61,2
	T	0,38

Примітка: G – вміст гель-фракції, %; T – твердість плівок за М-3, відн. од.

При структуруванні композиції II значення вмісту гель-фракції складає 67%. У цьому випадку структурування відбувається внаслідок взаємодії ПЕПА з епоксидними групами смоли ЕД-22 та незначної тривимірної копомолімеризації молекул ТГМ-3 вільними радикалами, що утворилися за незначного розкладу пероксидних груп ПМВО за кімнатної температури. Водночас, непрореагована кількість ТГМ-3, залишаючись у композиції, виконує роль пластифікатора, на що вказує низьке значення твердості отриманої плівки.

Структурування композиції III впродовж 24 годин за кімнатної температури дає можливість отримати плівки з вищим значенням твердості та вмісту гель-фракції, порівняно з композицією I і II. Це можна пояснити тим, що структурування композиції III відбувається за рахунок взаємодії ПЕПА із смолою ЕД-22.

Отримані результати свідчать про те, що у композиції III відбувається додаткове зшивання за допомогою радикальних процесів. Враховуючи те, що у системі присутній ПЕПА, молекули якого містять третинний атом азоту, який взаємодіє з епоксидними групами вже при кімнатній температурі, відбувається частковий розклад пероксидних груп у ПМВО з утворенням вільних радикалів. Утворена при цьому невелика кількість вільних радикалів може взаємодіяти з ПМВО, що сприяє збільшенню вмісту гель-фракції та твердості плівки.

Надалі структурування композицій I-III здійснювали за 383, 403 та 423 К впродовж 15-75 хвилин. Результати проведених досліджень зображено на рис.1-3.

Як бачимо з рис.1-3, підвищення температури і тривалості структурування сприяє збільшенню вмісту гель-фракції та твердості отриманих плівок. Вивчаючи вплив температури і тривалості структурування композиції I (рис.2), можемо побачити, що оптимальною температурою структурування є 403 К. Задовільні значення вмісту гель-фракції та твердості плівок можуть бути досягнуті за 45 хвилин структурування за встановленої температури. Подібні результати отримані при структуруванні композиції II впродовж 75 хвилин за 383, 403 та 423К (рис. 1-3).

Результати структурування композиції III за перелічених вище умов зображено на рис. 1-3. Як бачимо з рис. 1-3, для отримання задовільних значень вмісту гель-фракції та твердості плівок, композицію III слід структурувати впродовж 30 хв., за температури 403 К (рис. 2).

Зменшення часу структурування можна пояснити тим, що з підвищенням температури до 403 К і вище, зменшується в'язкість системи, яка приводить до більшого контакту молекул в суміші, внаслідок чого зменшуються процеси, які відбуваються за реакцією рекомбінації радикалів. Водночас має місце перебіг інших реакцій, зокрема взаємодія вторинних амінів з епоксидними групами, а також епоксидних груп смоли ЕД-22 з гідроксильними, що містяться у молекулах метакриловмісного олігомеру.

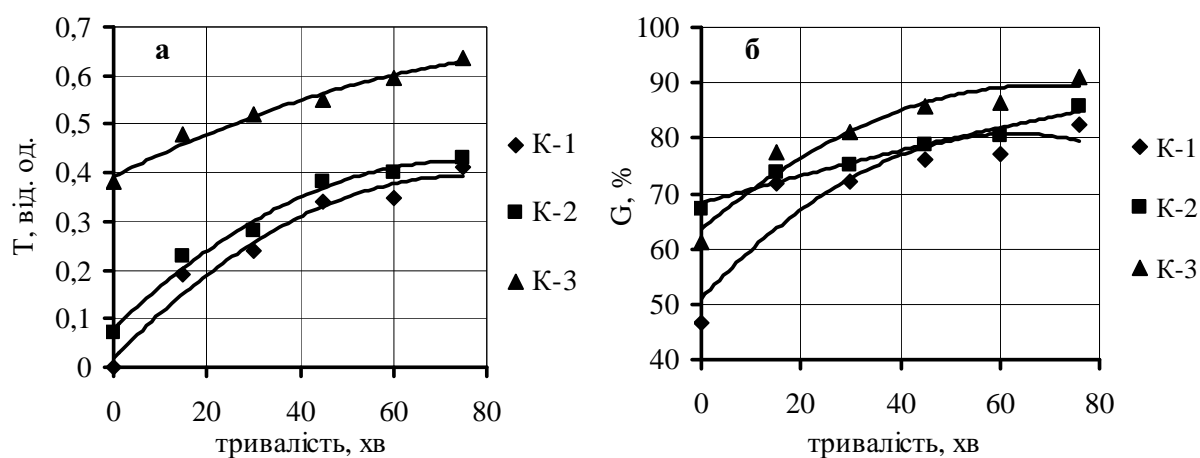


Рисунок 1 - Вплив тривалості структуривання епоксид-олігоестерних сумішей (за табл.1) на твердість отримуваних плівок (а) та вмісту гель-фракції (б) за 383 К

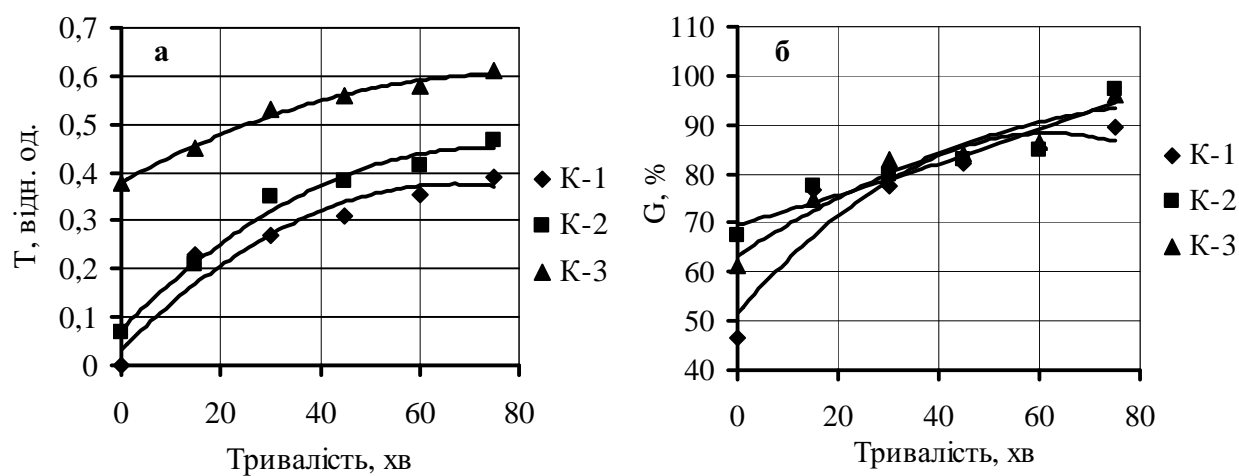


Рисунок 2 - Вплив тривалості структуривання епоксид-олігоестерних сумішей (за табл.1) на твердість отримуваних плівок (а) та вмісту гель-фракції (б) за 403 К

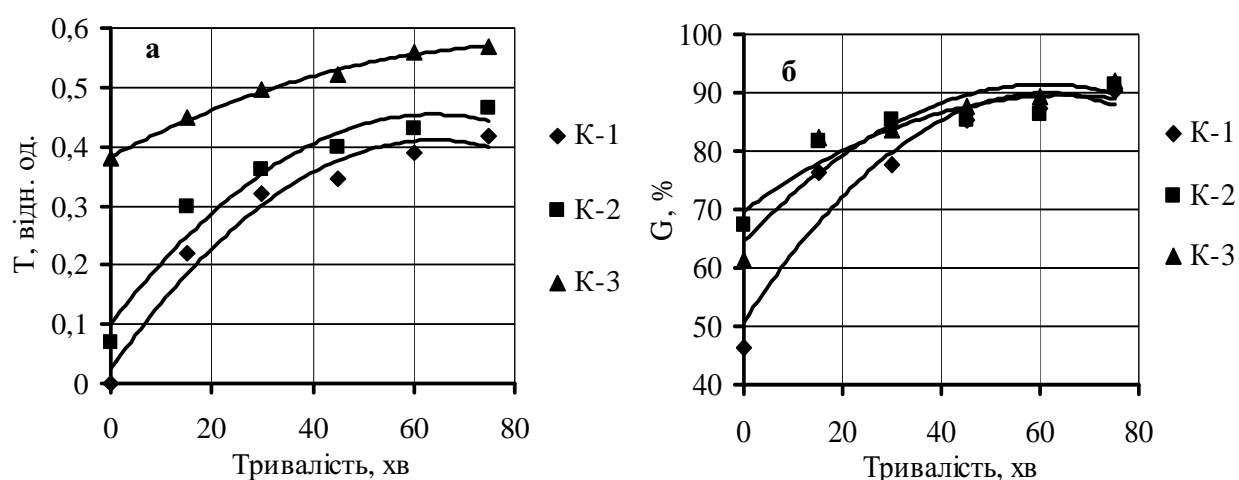


Рисунок 3 - Вплив тривалості структуривання епоксид-олігоестерних сумішей (за табл.1) на твердість отримуваних плівок (а) та вмісту гель-фракції (б) за 423 К

Таблиця 3 – Залежність вмісту гель-фракції та твердості композицій від складу суміші, тривалості структурування й температури

Температура, К	Композиція за табл. 1	Показник	Значення показника за час структурування, хв.				
			15	30	45	60	75
383	I	G	71,0	72,1	76,1	77,1	82,4
		T	0,19	0,24	0,34	0,35	0,41
	II	G	73,7	75,2	78,9	80,6	85,6
		T	0,23	0,28	0,38	0,40	0,43
	III	G	77,6	81,2	85,7	86,5	88,3
		T	0,48	0,52	0,55	0,57	0,67
403	I	G	76,9	77,4	82,1	82,8	80,3
		T	0,23	0,27	0,31	0,34	0,35
	II	G	77,5	80,0	83,1	84,8	97,2
		T	0,21	0,35	0,36	0,37	0,45
	III	G	74,8	83,1	83,9	86,5	96,2
		T	0,45	0,53	0,56	0,58	0,61
423	I	G	76,3	77,6	85,4	87,3	90,2
		T	0,31	0,32	0,33	0,35	0,36
	II	G	81,6	85,4	85,5	86,5	91,3
		T	0,30	0,34	0,37	0,38	0,45
	III	G	82,4	83,8	87,6	89,3	91,9
		T	0,42	0,52	0,52	0,56	0,57

Висновок. Синтезований нами пероксидо-метакриловмісний олігомер, у молекулах якого присутні реакційноздатні групи може бути успішно використаний як структуруючий агент епоксидно-олігоестерних сумішей на основі промислової діанової епоксидної смоли для створення захисних лакових покриттів для металічних, дерев'яних, керамічних, пластикових виробів, стійких до дії агресивних середовищ та довкілля.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. / Ли Х., Невилл К. –Пер. с англ. – М.: Энергия, 1972.
2. Братичак М.М. Формування зшитих структур на основі епоксиолімерних композицій / Братичак М.М., Кутень О.І., Гагін М.Б. // Укр. хим. журн. – 2005. – Т. 71, № 6. – С. 124 – 127.
3. Братичак Мих. Мих. Формування полімерних сіток на основі епоксиолімерних композицій під впливом УФ–опромінення / Братичак Мих. Мих., Бростов В.К., Братичак М.М. // Доп. НАН України. – 2001. – №1. – С. 148–150.
4. Братичак М.М. Пероксидні похідні епоксидних смол: синтез, властивості, застосування / Братичак М.М., Братичак Мих.Мих. – Монографія. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2003. – 236 с.
5. Гетьманчук Ю.П. Хімія високомолекулярних сполук. / Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М. – Підручник. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2008. – 460 с.