



Вісник Дніпропетровського університету. Серія хімія
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry
ISSN 2306-871X (Print),
ISSN 2313-4984 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 661.183.3:667.8:[547.717(54-126) + 547.861.3]

IONEXCHANGED FILM MATERIALS FROM OLIGOEPICHLOROHYDRINE EPOXIDE AND PIPERAZINE

Konstantin E. Varlan*, Svetlana A. Plotichkina, Aleksandra L. Kuzmenko
Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72, Gagarin Ave., Dnipropetrovsk, 49010, Ukraine
Received 05 November 2013; revised 13 November 2013; accepted 20 November 2013

Abstract

The film materials with ion-exchanged properties on the basis of the polymer, obtained by condensation of oligoepichlorohydrined epoxide and piperazine with the subsequent chemical modification have been synthesized. Compounds which have different thermodynamic affinity with the polymer and each other have been used as modifiers. It has been shown that the possibility of overcoming the lack of compatibility of the components by selection of the order of their combination. The result of the combination can be predicted by the Hildebrand parameter values of the ingredients, intermediate products and prepolymers based on them. The properties of synthesized materials can be adjusted by selection of combinations of chemical modifiers: toluenediisocyanate, epoxyed soybean oil and tetraethoxysilane.

Keywords: ion-exchanged film material, epoxide, piperazine, Hildebrand parameter, modification.

ІОНООБМІННІ ПЛІВКОВІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ОЛІГОЕПІХЛОРГІДРИНОВОГО ЕПОКСИДУ І ПІПЕРАЗИНУ

Костянтин Є. Варлан*, Світлана А. Плотічкіна, Олександра Л. Кузьменко
Дніпропетровський національний університет імені Олеса Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпропетровськ, 49010,
Україна

А н о т а ц і я

Синтезовано плівкові матеріали з іонообмінними властивостями на основі полімеру, який отримано конденсацією олігоепіхлоргідринного епоксиду і піперазину з подальшою хімічною модифікацією. Як модифікатори використано сполуки, що мають різну термодинамічну спорідненість із полімером і одна з одною. Показано можливість подолання недостатньої сумісності компонентів шляхом вибору порядку їх суміщення. Доведено, що результат суміщення можна прогнозувати за значеннями параметрів Гільдебранда інгредієнтів, проміжних продуктів і преполімерів на їх основі. Установлено, що властивості синтезованих матеріалів можна регулювати підбором сполучень хімічних модифікаторів: толуїлендіізоціанату, епоксидованої соєвої олії і тетраетоксисилану.

Ключові слова: іонообмінний плівковий матеріал, епоксид, піперазин, параметр Гільдебранда, модифікація.

ІОНООБМЕННЫЕ ПЛЁНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОЛИГОЭПИХЛОРГИДРИНОВОГО ЭПОКСИДА И ПИПЕРАЗИНА

Константин Е. Варлан*, Светлана А. Плотичкина, Александра Л. Кузьменко
Днепропетровский национальный университет имени Олеса Гончара, просп. Гагарина, 72, Днепропетровск, 49010,
Украина

А н н о т а ц и я

Синтезированы плёночные материалы с ионообменными свойствами на основе полимера, полученного конденсацией олигоэпихлоргидринного эпоксиды и пиперазина с последующей химической модификацией. В качестве модификаторов использованы соединения, которые имеют различное термодинамическое сродство с полимером и друг с другом. Показана возможность преодоления недостаточной совместимости компонентов путём выбора порядка их совмещения. Доказано, что результат совмещения можно прогнозировать по значениям параметров Гильдебранда ингредиентов, промежуточных продуктов и преполимеров на их основе. Установлено, что свойства синтезированных материалов можно регулировать подбором сочетаний химических модификаторов: толуиленидиизоцианата, эпоксидированного соевого масла и тетраэтоксисилана.

Ключевые слова: ионообменный плёночный материал, эпоксид, пиперазин, параметр Гильдебранда, модификация.

Введение

В настоящее время наблюдается возрастание интереса к синтезу новых полимеров с ионообменными свойствами. Это обусловлено

востребованностью материалов на их основе в современных технологиях очистки, разделения, катализа, в производстве компактных электрохимических устройств и др. [1]. Среди

*Corresponding author: Tel.: +380662917531; fax: +380563749841; e-mail address: konstvarlan@rambler.ru

соединений такого класса особое место занимают плёнообразующие полимеры. Они служат основой для сорбционных, разделительных и токопроводящих мембран [2–3].

Ранее сообщалось о возможности получения плёночного материала с ионообменными свойствами на основе диглицидилового эфира олигоэпихлоргидрина и пиперазина (PPZ), а также регулирования некоторых свойств путём подбора условий синтеза [4]. Обладая приемлемой механической прочностью в воздушно-сухом состоянии и статической обменной ёмкостью (СОЕ) на уровне большинства товарных анионитов (около 3 мэкв/г), данный материал имеет высокую набухаемость в воде и низкую прочность в набухом состоянии. Целью данного исследования явилось выяснение возможности устранения указанных недостатков путём химической модификации исходного эпоксидного олигомера и сетчатого полимера на его основе.

Экспериментальная часть

В качестве модификаторов сетчатого полимерного материала использовали толуиленидиизоцианат TDI 80/20 ТУ 113-00-0576-1643-17-81 (TDI), эпоксидированное соевое масло ТУ 6-10-722-72 с содержанием эпоксигрупп 16% (ESO) и тетраэтоксисилан ТУ 2435-419-05763441-2003 (TEOS). В качестве исходного сырья для олигоэпихлоргидринового эпоксида (ОСЕ) использовали активный разбавитель эпоксидных смол УП-655 ТУ 2225-025-33452160-2011. С целью придания ОСЕ реакционной способности по отношению к TDI и TEOS часть хлорметильных групп превращали на гидроксиметильные. Для этого смолу эмульгировали в 0.1 N водном растворе КОН при соотношении 1 г УП-655 на 20 мл раствора до содержания хлора 15%. При этом также снижалось содержание эпоксидных групп с 25 до 17%.

Значения параметров растворимости Гильдебранда δ растворителей, а также исходные данные для расчёта δ ингредиентов, их смесей и продуктов взаимодействия, используемых при получении плёночных материалов, взяты из источников [5 – 7]. Величины δ указанных соединений рассчитывали методами Гильдебранда – Смола [8] и Аскадского [5]. Содержание функциональных групп в исходных и промежуточных соединениях определяли по известным методикам [7].

Изготовление плёночных материалов, определение их слабоосновной обменной ёмкости

($E_{\text{с.л.о.}}$) и общей статической обменной ёмкости (E_{Σ}), величины равновесного набухания (W'), разрывных прочности (σ) и удлинения (ϵ) осуществляли в соответствии с рекомендациями, приведёнными в [4]. Определение содержания гель-фракции (G) в отверждённых плёночных материалах осуществляли путём экстрагирования их измельчённых образцов массой 2 г ацетоном в аппарате Сокслета в течение 10 ч. За искомую величину принимали выраженный в процентах остаток массы образца.

Инфракрасные спектры снимали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Tensor-37 Bruker в области волновых чисел 4500–500 см^{-1} .

Результаты и их обсуждение

Обязательным условием получения композиционного полимерного материала с приемлемыми характеристиками является термодинамическая совместимость ингредиентов. В противном случае будет иметь место макрофазовое разделение композиции до начала структурообразования. Выбранные для реализации поставленной цели соединения заметно отличаются по термодинамическому сродству между собой. ESO и TEOS, в отличие от пиперазина и TDI, не совмещаются с ОСЕ при заданных соотношениях в рецептуре. Совместимость указанных компонентов можно прогнозировать, основываясь на соотношении значений их параметров Гильдебранда δ , под которым понимают корень квадратный из плотности энергии когезии (табл. 1).

Как следует из приведённых значений δ , их разность для пары ОСЕ – ESO, а также пары ОСЕ-TDI – ESO превышает допустимую для совместимости величину 2 $\text{кал}^{0.5}\text{см}^{-1.5}$ ($4.09 \text{ МДж}^{0.5}\text{м}^{-1.5}$). При этом продукт модификации ESO пиперазином имеет значение параметра растворимости, обеспечивающее частичную совместимость с ОСЕ-TDI и полную совместимость с ОСЕ-TDI-TEOS. С учётом вышеприведённых зависимостей и соотношений, процесс получения плёночных материалов включал предварительные стадии образования преполимеров:

– получение ОСЕ-TDI. Для этого расчётные количества эпоксида и TDI совмещали без использования растворителя и выдерживали при комнатной температуре в течение суток. Превышение эквивалентного соотношения ОСЕ:TDI 1:0.4 приводило к получению пространственно структурированных каучукоподобных продуктов;

– модификация продукта ОСЕ-TDI расчёт-

ным количеством TEOS. Олигомер предварительно смешивали с толуолом в соотношении 1 г OCE-TDI на 1 мл растворителя, добавляли TEOS и смесь выдерживали при 90°C до полной гомогенизации реакционной массы;

– модификация ESO пиперазином. Амин предварительно растворяли в бутаноле в соотношении 1 г на 6 мл растворителя. Затем к раствору добавляли расчётное количество ESO и массу оставляли на ночь при комнатной температуре.

Растворы преполимеров смешивали в заданном соотношении и выдерживали 0.5 – 1 ч. Полученный вязкий прозрачный раствор поиливали на горизонтальную подложку с антиадгезионным подслоем таким образом, чтобы получить плёнку толщиной 0.2 ± 0.05 мм. Нанесённый на подложку слой выдерживали в вентилируемом шкафу в течение суток. Затем массу подвергали 8-часовой термообработке в интервале 90 – 120°C, повышая температуру на 10°C каждые 2 ч.

явлением в спектре полос, характерных для уретановых производных: $\nu(\text{CO}) = 1722 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{CO-N}) = 1537 \text{ см}^{-1}$. При этом наблюдается снижение интенсивности полосы с максимумом 3287 см^{-1} и некоторое смещение её в низкочастотную область.

Изменение интенсивности можно объяснить снижением доли гидроксильных групп, а также уменьшением содержания связанной воды, что согласуется со значениями влагосодержания в воздушно-сухом состоянии W сравниваемых материалов (табл. 2). Смещение максимума полосы поглощения в низкочастотную область, по-видимому, обусловлено увеличением вероятности образования флуктуационных нехимических связей между полярными группами, вызванным снижением плотности пространственной сетки.

В пользу последнего предположения говорит увеличение слабоосновной статической ёмкости $E_{\text{сл.о.}}$, а следовательно, снижение доли четвертичных аммониевых групп, являющихся узлами сшивки. Введение в композицию ESO приводит к увеличению интенсивности полос, отвечающих метиленовым группам, и снижению интенсивности полос поглощения протых эфирных групп.

Table 1

Hildebrand solubility parameter values δ

Таблица 1

Значения параметров растворимости Гильдебранда δ

Solvents and low molecular weight ingredients	$\delta, \text{MJ}^{0.5}\text{m}^{-1.5}$	Oligomers and products of their modification*	$\delta, \text{MJ}^{0.5}\text{m}^{-1.5}$
Toluene	18.2	OCE	25.3
Butanol-1	23.3	OCE-TDI 1:0.4	25.1
Toluene:Butanol 1:1 vol.	21.0	OCE-TDI-TEOS 1:0.4:(0.25–1)	24.6–21.5
TEOS	15.5	ESO	19.3
TDI	22.2	ESO-PPZ	20.5
PPZ	22.5		

* OCE-TDI 1:0.4 – продукт модификации OCE толуиленидиизоцианатом в моль-эквивалентном соотношении 1:0.4; OCE-TDI-TEOS 1:0.4:(0.25–1) – продукт последующей модификации OCE-TDI 1:0.4 тетраэтоксисилоном в количестве 0.25 – 1 моль-эквивалентов на 1 моль-эквивалент исходного OCE; ESO-PPZ – продукт модификации ESO пиперазином.

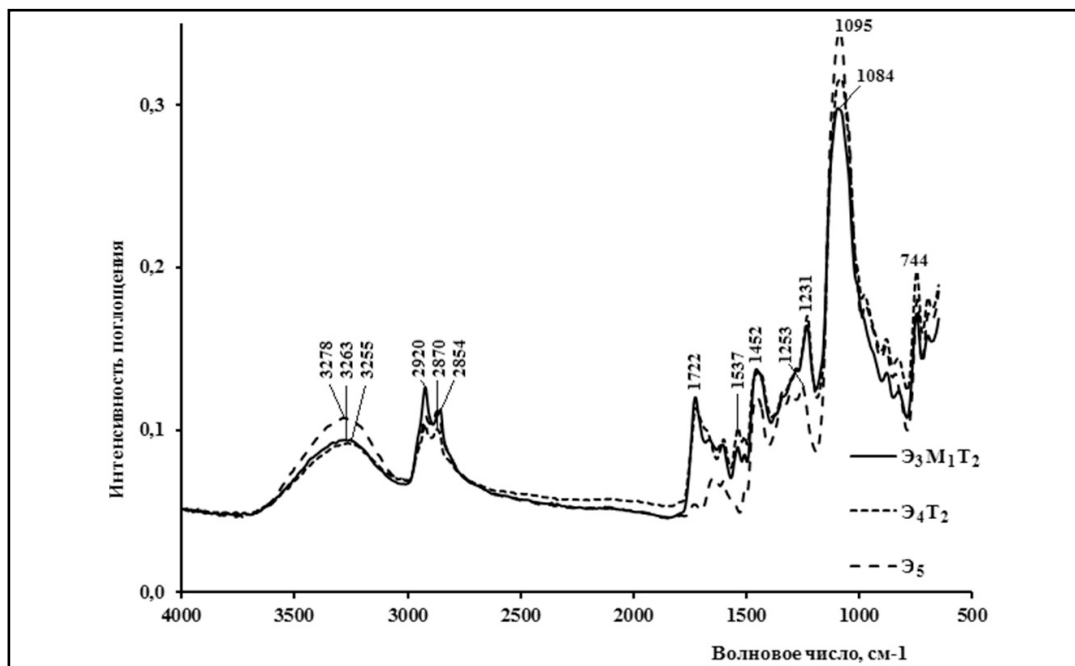
Полученные материалы – прозрачные эластичные плёнки жёлтого цвета, набухающие в воде и полярных растворителях. На ИК-спектрах синтезированных материалов (рисунок) имеются общие характерные полосы поглощения: широкая полоса в интервале $3600 - 3100 \text{ см}^{-1}$, отвечающая связанной воде (что характерно для полимерных четвертичных аммониевых солей), перекрывающая полосе $\nu(\text{OH}) = 3400 - 3200 \text{ см}^{-1}$; $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_2) = 2920 \text{ см}^{-1}$; $\nu_{\text{sy}}(\text{CH}_2) = 2870 - 2854 \text{ см}^{-1}$; $\delta(\text{CH}_2) = 1452 \text{ см}^{-1}$; $\nu_{\text{ас}}(\text{C-O-C}) = 1253 - 1231 \text{ см}^{-1}$; $\nu_{\text{sy}}(\text{C-O-C}) = 1095 - 1084 \text{ см}^{-1}$; $\nu(\text{C-Cl}) = 744 \text{ см}^{-1}$. Модификация полимерной матрицы TDI сопровождается по-

Анализ данных, приведённых в табл. 2, позволяет сделать заключение о влиянии химической модификации полимерной матрицы OCE – PPZ (шифр композиции E_5) на свойства материалов. Введение в матричную структуру ESO (композиции E_4M_1 , E_3M_2) приводит к повышению эластичности материала (увеличение ε) и возрастанию $E_{\text{сл.о}}$ при практически неизменной $E_{\text{с}}$. Это указывает на снижение плотности сшивки трёхмерной структуры материала не только в результате введения в неё протяжённых углеводородных фрагментов, но и в связи с уменьшением общего количества узлов сшивки. Как следствие возрастает W в

воде, а G и σ снижаются.

Модификация матричной структуры TDI (композиция E_4T_2) позволяет получить материал с достаточно высокой разрывной прочностью и пониженной степенью равновесного набухания в воде. Но в этом случае снижается эластичность плёнки. Комбинация модификаторов TDI и ESO (композиция $E_3M_1T_2$) позволяет повысить эластичность материала без существенного снижения прочности и повышения равновесной набухаемости.

Модификация матричной структуры TDI (композиция E_4T_2) позволяет получить материал с достаточно высокой разрывной прочностью и пониженной степенью равновесного набухания в воде. Но в этом случае снижается эластичность плёнки. Комбинация модификаторов TDI и ESO (композиция $E_3M_1T_2$) позволяет повысить эластичность материала без существенного снижения прочности и повышения равновесной набухаемости.



The infrared spectra of samples of film materials E_5 , E_4T_2 and $E_3M_1T_2$ *

* Symbols see table 2

ИК-спектры образцов плёночных материалов E_5 , E_4T_2 и $E_3M_1T_2$ *

* Обозначения см. табл. 2

Table 2

Structures and properties of film materials

Таблица 2

Составы и свойства плёночных материалов

The cipher of the composition	The composition, % Eq.:					G , %	W , %	W' , %:			E_{Σ} , mEq/g	$E_{\text{сл.о.}}$, mEq/g	σ , MPa	ε , %
	PPZ	OCE	ESO	TDI	TEOS			in the water	in the ethanol	in the acetone				
E_5	50.0	50.0	—	—	—	98	7.4	97	41	16	3.10	1.23	8.4	90
E_4M_1	50.0	37.5	12.5	—	—	95	4.0	152	69	15	3.07	1.6	3.75	155
E_3M_2	50.0	33.3	16.7	—	—	94	2.8	340	28	9	3.09	1.59	1.4	195
$E_3M_1T_2$	43.1	34.5	8.6	13.8	—	97	2.7	56	53	28	3.08	1.45	21.8	105
E_4T_2	41.7	41.7	—	16.6	—	99	5.4	52	40	19	3.08	1.49	24.9	74
$E_4T_1C_1$	37.7	37.7	—	15.1	9.5	97	5.4	49	—	—	3.08	1.34	19.6	112
$E_{3.5}T_1C_2$	34.5	34.5	—	13.8	17.2	97	5.4	42	—	—	3.08	1.34	15.0	115
$E_3T_{1.5}C_{2.5}$	31.7	31.7	—	12.8	23.8	98	5.8	38	—	—	3.10	1.66	14.1	120
$E_3T_1C_3$	29.4	29.4	—	11.8	29.4	98	8.0	35	—	—	3.09	1.96	12.8	112
E_4C_2	40.0	40.0	—	—	20.0	96	3.9	79	—	—	3.07	2.01	7.0	92
$E_{3.5}C_3$	33.3	33.3	—	—	33.4	97	3.7	60	—	—	3.06	2.05	5.1	100
$E_{2.5}C_5$	25.0	25.0	—	—	50.0	98	3.6	53	—	—	3.00	2.05	4.1	120

Модификация системы OCE – PPZ только TEOS (композиции E_4C_2 , $E_{3.5}C_3$ и $E_{2.5}C_5$) не дала положительного эффекта. Вместе с тем при совместном использовании модификаторов TDI и TEOS (композиции $E_4T_1C_1$, $E_{3.5}T_1C_2$, $E_3T_{1.5}C_{2.5}$ и $E_3T_1C_3$), подобрав соотношение ингредиентов, можно получить материал с повышенными эластичностью (ϵ 112–120%), разрывной прочностью (σ до 19.6 МПа) и W' в воде менее 50%.

Выводы

Показано, что получение плёночных ионообменных материалов на основе олигоэпихлоргидринового эпоксиды и пиперазина возможно при использовании ингредиентов, имеющих плохое термодинамическое сродство друг к другу. Преодолеть термодинамическую несовместимость можно через промежуточные стадии синтеза преполимеров и продуктов химического взаимодействия термодинамически несовместимых реагентов. Определение порядка сочетания ингредиентов и прогнозирование его эффективности могут осуществляться на основе расчётов параметров Гильдебранда. Применение различных комбинаций химических модификаторов, реакционноспособных по отношению к матричному полимеру, – толуилеидиизоцианата, эпоксидированного соевого масла, тетраэтоксисилана – представляется приемлемым способом регулирования физико-механических, ионообменных и других характеристик плёночных ионогенных материалов на основе олигоэпихлоргидринового эпоксиды и пиперазина.

Библиографические ссылки

1. Андриянова М. В. Синтез и исследование свойств полимерных четвертичных аммониевых солей для ионпроводящих материалов : дисс. ... канд. хим. наук : 02.00.06 / Андриянова Марина Владимировна. – Д., 2009. – 143 с.
2. Березина Н. П. Синтетические ионообменные мембраны / Н. П. Березина // Сорос. образоват. журн. – Т. 6. – № 9. – 2000. – С. 37–42.
3. Smitha B. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell application: a review / B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan // J. Membr. Sci. – 2005. – № 1–2. –

Р. 10–26.

4. Варлан К. Е. Структурообразование в системе диглицидиловый эфир олигоэпихлоргидрина – пиперазин / К. Е. Варлан, Д. В. Сердюк // Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Сер. Хімія. – Т. 21, вип. 20. – С. 118–123.
5. Аскадский А. А. Компьютерное материаловедение полимеров / А. А. Аскадский, В. И. Кондращенко. – М.: Науч. мир, 1999. – Т. 1. Атомно-молекулярный уровень, – 544 с.
6. Шварц А. Г. Совмещение каучуков с пластмассами и синтетическими смолами / А. Г. Шварц, Б. Н. Динзбург. – М.: Химия, 1972. – 224 с.
7. Энциклопедия полимеров: В 3 т. / Редкол.: В. А. Каргин (гл. ред.) и др. – М.: Сов. энцикл., 1972. – Т. 1. – 1224 с.
8. Анализ конденсационных полимеров / Л. С. Калинина, М. А. Моторина, Н. И. Никитина, Н. А. Хачапуридзе. – М.: Химия, 1984. – 296 с.

Refrences

1. Andriianova, M. V. Synthesis and research of properties of polymeric quaternary ammonium salts for ion-conducting materials. PhD thesis. Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipropetrovsk, 2009. [in Russian]
2. Berezina, N. P. Synthetic exchange membranes. Soros educational journal, 2000, vol. 6, no. 9, p. 37-42. [in Russian]
3. Smitha, B., Sridhar, S., Khan, A. A. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell application: a review. J. Membr. Sci., 2005, no 1–2, P. 10–26.
4. Varlan, K. E., Serdyuk, D. V. Crosslinking in the diglycidyl ether oligoepichlorhydrin-piperazine. Visn. Dnipropetr. Univ.: Khim, 2013, vol. 21, no. 20, p. 118–123. [in Russian]
5. Askadskii, A. A., Kondraschenko, V. I. Komp'yuternoye materialovedeniye polimerov. Vol. 1. Atomno-molekulyarnyy uroven'. Moscow: Nauchnyy mir, vol. 1, 1999, 544 p. [in Russian]
6. Shvarts, A. H., Dynzburh, B. N., Sovmeshcheniye kauchukov s plastmassami i sinteticheskimi smolami. Moscow: Khimia, 1972, 224 p. [in Russian]
7. Entsiklopediya polimerov: in 3 vol. Ed.: V. A. Kargin. Moscow: Sovetskaia entsyklopediya, 1972, vol. 1, 1224 p. [in Russian]
8. Kalinina, L. S., Motoryna, N. I., Nikitina, N. A., Khachapurydze, N. A. Analiz kondensatsionnykh polimerov. Moscow: Khimia, 1984, 296 p. [in Russian]