

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕСАХЛОРЕТАН

Балаева С.М.*, Беева Дж.А., Алтуева А.М., Шетов Р.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*safiyat.balaeva@mail.ru

В статье изложены сведения о закономерностях синтеза эпоксидных олигомеров из различных дифенолов, содержащих гексахлорэтан, с хорошими технологическими свойствами. Изучено влияние различных факторов на продолжительность процесса, выход продуктов реакции и количество эпоксидных групп в синтезированных хлорсодержащих эпоксидных олигомерах. Приведены результаты кинетических исследований синтеза эпоксидных смол. Полученные новые заливочные компаунды обладают хорошей термической устойчивостью.

Ключевые слова: эпоксидирование, получение эпоксидных олигомеров, кинетика синтеза, термическая устойчивость адгезивов

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF EPOXY OLIGOMERS CONTAINING HEXACHLOROETHANE

Balaeva S.M., Beeva D.A., Altueva A.M., Shetov R.A.

Kabardino-Balkarian State University

The article provides information on the patterns of synthesis of epoxy oligomers from various phenols containing hexachloroethane with good technological properties. The influence of various factors on the duration of the process, the yield of reaction products, and the number of epoxy groups in synthesized chlorine-containing epoxy oligomers has been studied. The results of kinetic studies of the synthesis of epoxy resins are presented. The resulting new filling compounds had good thermal stability.

Keywords: epoxidation, production of epoxy oligomers, synthesis kinetics, thermal stability of adhesives

Развитие различных отраслей промышленности и техники требует проведения широкого круга исследований по созданию полимерных материалов с заранее заданным комплексом свойств.

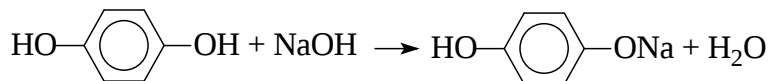
Эпоксидные полимеры, отличающиеся многообразием положительных свойств, используются в различных областях промышленности. С каждым годом растет спрос на такие специальные материалы с высокими технологическими свойствами.

В настоящей работе для синтеза использованы дифенолы – (2,2-ди(4-оксифенил)пропана(ДФП), 2,2-ди(4-оксифенил)сульфона(ДОДФС), резорцина (РЗЦ), гидрохинона(ГХН) и гексахлорэтана (ГХЭ).

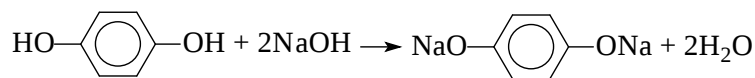
Следует отметить, что гексахлорэтан является побочным продуктом производства четыреххлористого углерода, а также синтез эпоксидных олигомеров на основе гексахлорэтана позволяет не только решить проблему его утилизации, но и получить перспективные эпоксидные олигомеры.

Олигомеры получают двумя способами: переводом дифенолов в моно- и дифеноляты по приведенной ниже схеме.

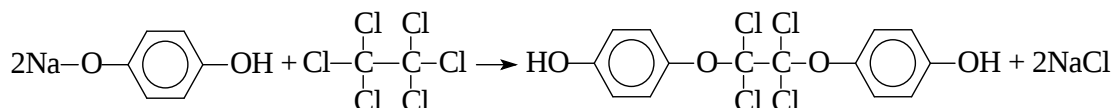
На первой стадии:



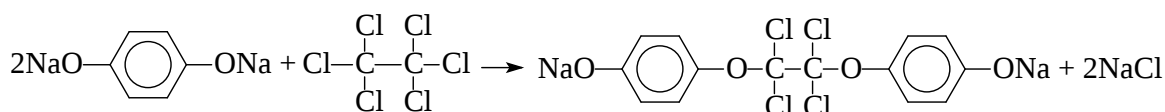
или



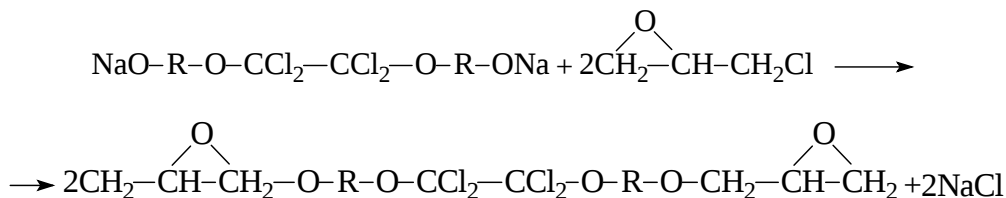
На второй стадии осуществляли взаимодействие моно- и дифенолятов с гексахлорэтаном по следующим реакциям:



или



На третьей стадии проводили реакцию моно- и дифенолятов с содержанием гексахлорэтана с эпихлоргидрином.



Нами было исследовано влияние температуры, количества эпихлоргидрина и времени эпоксидирования на выход и глубину протекания реакций приведенных выше.

На рисунке 1 приведены кривые зависимости количества эпоксидных групп в смолах от соотношения компонентов.

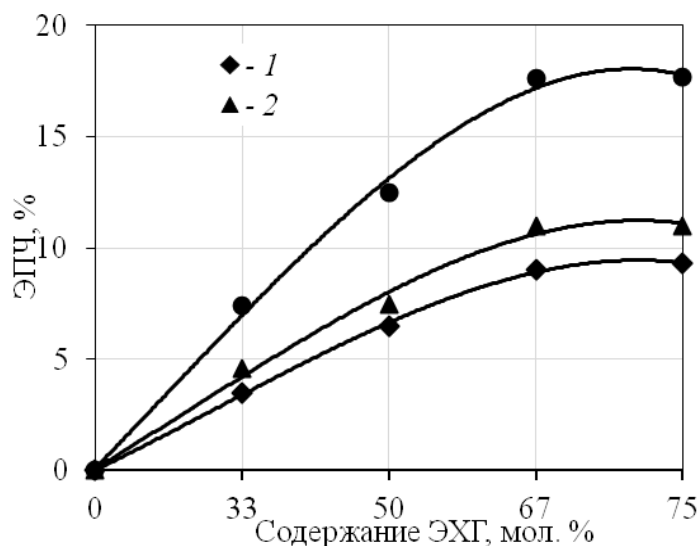


Рисунок 1 – Зависимость количества эпоксидных групп от содержания ЭХГ при взаимодействии формконденсатов с эпихлоргидрином: 1 – ДОДФС + ГХЭ ($T = 368 \text{ K}$); 2 – 2ДФП + ГХЭ ($T = 348 \text{ K}$); 3 – 2ГХН + ГХЭ ($T = 343 \text{ K}$)

Исследования показали, что оптимальное содержание эпихлоргидрина составляет его двукратный избыток. При наличии двукратного избытка эпихлоргидрина в реакционной колбе, эпоксидное число в олигомерах практически не меняется. Кроме того, добавление такого избытка способствует преодолению стерических факторов в реакционной среде в процессе синтеза эпоксидных олигомеров.

Учитывая указанные факты, синтез эпоксидных олигомеров проводили с двукратным избытком эпихлоргидрина.

Как видно из рисунка 1, в зависимости от природы дифенола изменяется и реакционная способность соответствующих форконденсатов с эпихлоргидрином, что отображается на кривых зависимости эпоксидного числа олигомеров от температуры и времени. Так, в частности, если реакция взаимодействия форконденсата дифенилпропана и гексахлорэтана с эпихлоргидрином протекает количественно при 348 К, то для форконденсата на основе ДОДФС требуется температура 368 К.

Анализ кривых на рисунке 2 и 3, показывающих зависимость эпоксидного числа олигомеров от температуры и времени взаимодействия форконденсатов, свидетельствует о том, что наибольшая активность в реакциях эпоксидирования наблюдается у форконденсатов, полученных на основе менее кислых диоксисоединений (таблица 1).

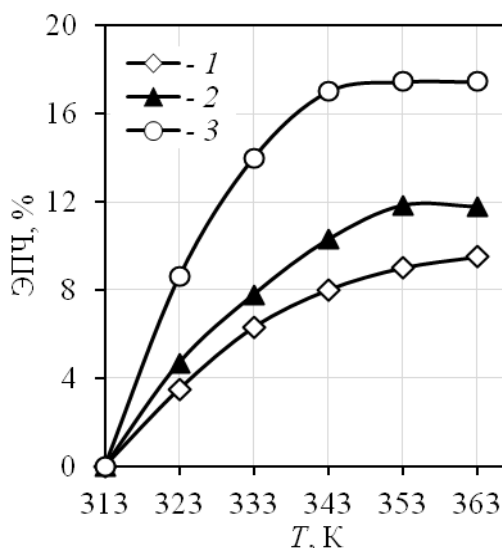


Рисунок 2 – Зависимость количества эпоксидных групп от температуры при реакции форконденсатов с ЭХГ: 1 – 2ДОДФС + ГХЭ; 2 – 2ДФП + ГХЭ; 3 – 2РЗЦ + ГХЭ. Время реакции $3,6 \times 10^3$ с

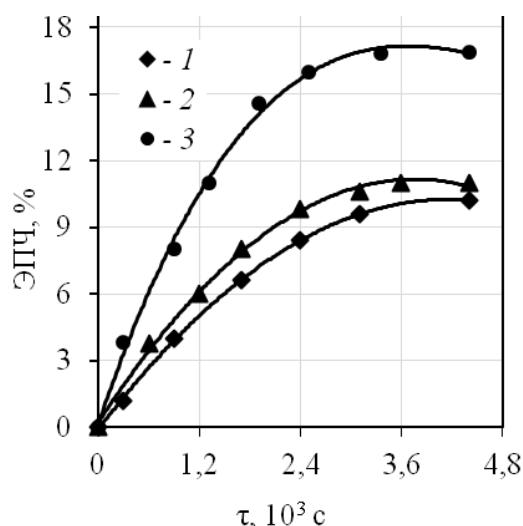


Рисунок 3 – Зависимость количества эпоксидных групп от времени реакции форконденсатов с ЭХГ: 1 – 2ДОДФС + ГХЭ ($T = 368$ К); 2 – 2ДФП + ГХЭ ($T = 348$ К); 3 – 2РЗЦ + ГХЭ ($T = 343$ К)

Таблица 1 – Некоторые физико-химические характеристики дифенолов

№	Дифенолы	РК ₂	Σσ
1	ДОДФС	2,74	0,66
2	ДФП	5,89	-0,11
3	РЗЦ	9,44	-0,79
4	ГХН	9,96	-0,89

Графики зависимости выхода реакции и ЭПЧ от времени проведения реакции (рисунки 4, 5) подтверждают, что реакция эпоксидирования завершается быстрее для тех форконденсатов, которые получены из более кислых диоксисоединений (таблица 2).

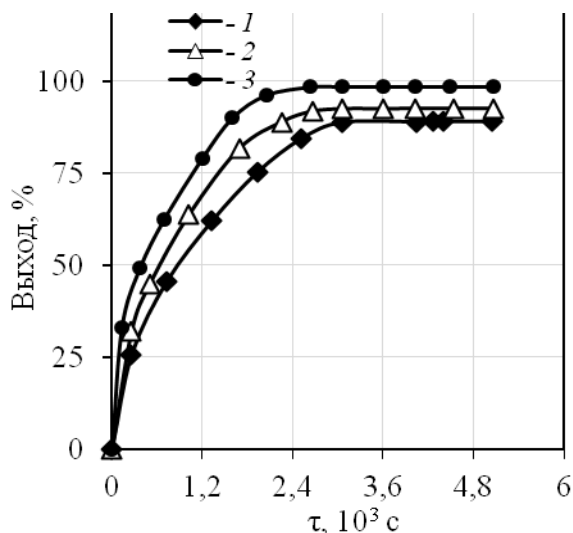


Рисунок 4 – Зависимость выхода эпоксиолигомеров от времени взаимодействия форконденсатов с эпихлоргидрином: 1 – 2ДОДФС+ГХЭ (368 К); 2 – 2ДФП+ГХЭ (348 К); 3 – 2ГХН+ГХЭ (343 К)

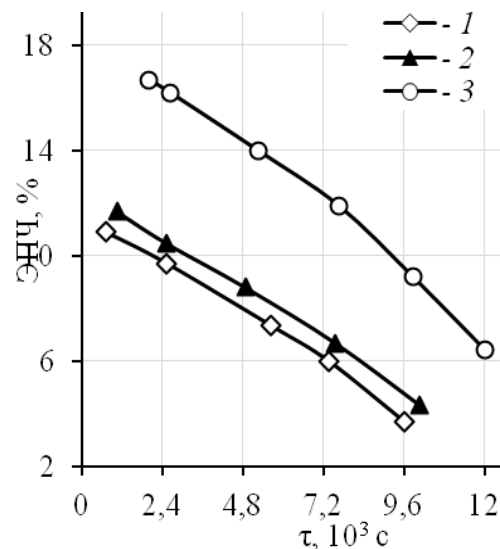


Рисунок 5 – Зависимость количества эпоксидных групп от времени реакции форконденсатов с ЭХГ эпоксиолигомеров от времени взаимодействия форконденсатов с эпихлоргидрином: 1 – 2ДОДФС+ГХЭ (368 К); 2 – 2ДФП+ГХЭ (348 К); 3 – 2ГХН+ГХЭ (343 К)

Таблица 2 – Оптимальные условия синтеза хлорсодержащих эпоксиолигомеров из форконденсатов и эпихлоргидрина

Форконденсат на основе	Температура, К	Время взаимодействия, $\tau, 10^3 \text{ сек}$
ДФП + ГХЭ	348	3,0
ДОДФС + ГХЭ	368	3,6
РЗЦ + ГХЭ	348	2,4
ГШ + ГХЭ	343	2,4

Анализ хлорсодержащих олигомеров ИК-спектроскопией (рисунок 6) может указывать на образование галогенсодержащих эпоксидных олигомеров на основе гексахлорэтана.

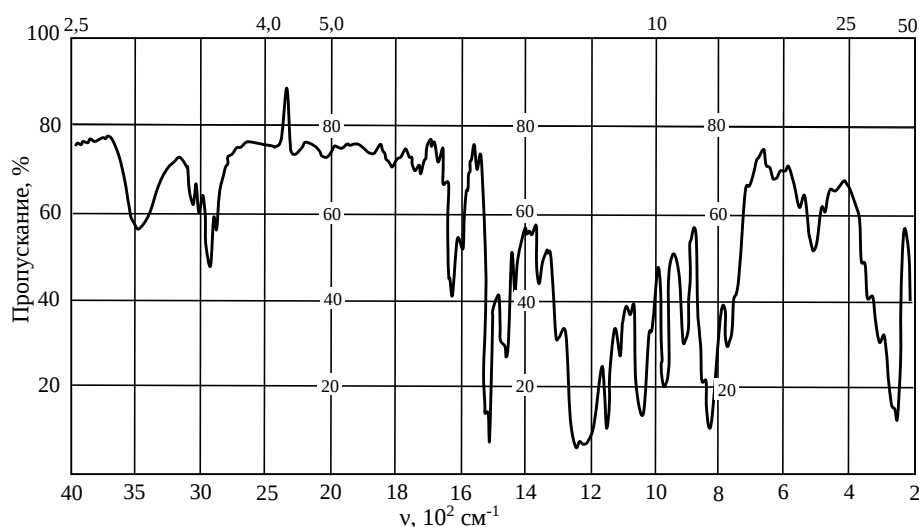


Рисунок 6 – ИК-спектры эпоксидного олигомера на основе 2ГХН+ГХЭ

Исследованные методом ИК-спектроскопии олигомеры имеют характеристические колебательные частоты для хлорсодержащих олигомеров (таблица 3).

Таблица 3 – Характеристические колебательные частоты для хлорсодержащих эпоксидных олигомеров

Соединения и группы	Диапазон волновых чисел, см ⁻¹	Интенсивность
Ароматические ядра	1500–1600	С
Гидроксильные группы	3200–3600	СШ
Простая эфирная связь	1240–1250	Ш
Сульфоновая группа	1160–1140	С
CH ₃ –C–CH ₃	2970	С
Эпоксидные группы	910–920	С
C-Cl	770	С

На рисунке 7 приведены спектры ЯМР для хлорсодержащих олигомеров. Наличие сигналов в областях 123,6; 130,3 м.д. и 78,02; 98,1 м.д. может служить подтверждением образования указанной ниже структуры.

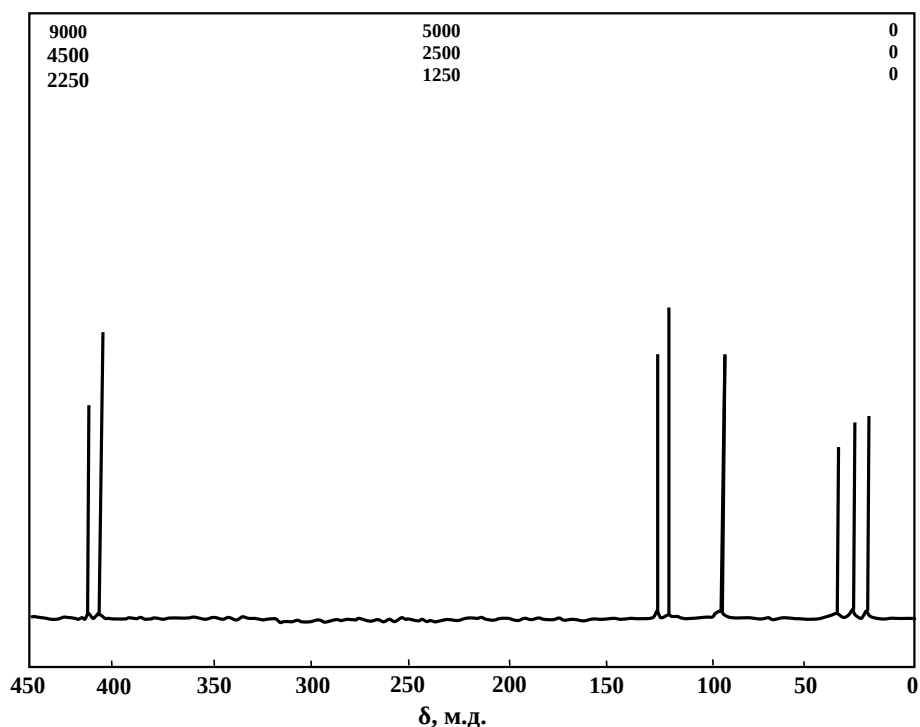
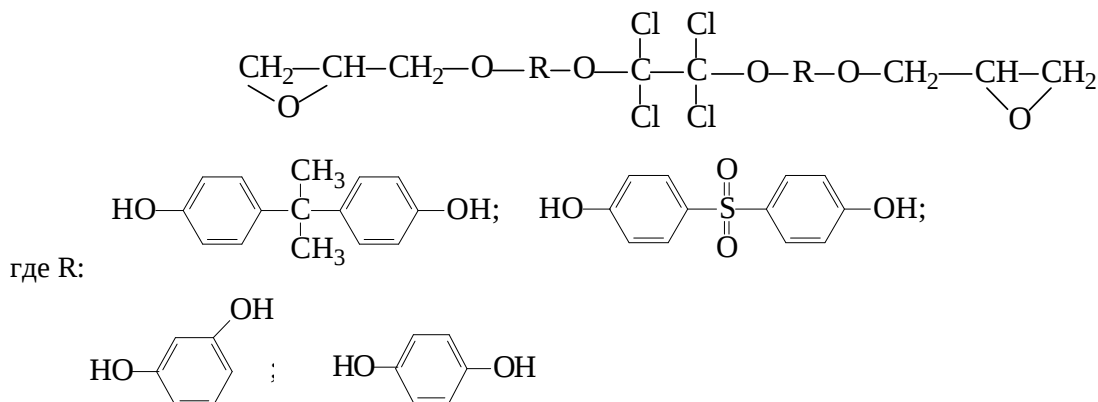


Рисунок 7 – ЯМР спектр ¹³С эпоксидных олигомеров на основе 2ДОДФС+ГХЭ

Строение синтезированных эпоксидных олигомеров также подтверждается результатами элементного и функционального анализов (таблица 4).

В таблице 4 приведены результаты элементного и функционального анализов, а также молекулярные массы олигомеров. Выход продуктов реакции составляет 96–98 %, что подтверждает экономическую целесообразность синтеза хлорсодержащих олигомеров на основе гексахлорэтана.

Таблица 4 – Некоторые характеристики хлорсодержащих эпоксидных олигомеров

Эпоксиолигомер	Показатели							Элементный анализ		
	Выход, %	T _{разм.} , К	Показатель преломления n ₂₀	Вязкость динамическая при 323 К, спз	Молекулярная масса *	Содержание эпоксидных групп, %	Летучесть (потеря массы за 60 ч. при 100 °С), %	C*	H*	Cl*
2ДФП + ГХЭ	98	жид.	0,988	1,57	748,14 778,752	10,18 11,752	0,44	65,40 62,3098	6,46 5,229	19,63 19,359
2ДОДФС + ГХЭ	98	353	–	–	712,52 732,527	9,98 11,087	0,77	51,47 49,498	4,78 3,375	16,77 18,263
2РЗЦ+ ГХЭ	97	жид.	0,173	1,58	487,22 496,174	17,45 17,551	0,90	49,74 48,4198	4,02 3,656	26,58 28,581
2ГХН+ ГХЭ	96	жид.	1,163	1,59	491,54 496,174	16,97 17,351	0,94	48,41 48,4198	5,02 3,656	25,97 28,581

* вверху – найдено; внизу – вычислено

Таблица 5 содержит информацию о растворимости эпоксидных олигомеров. Эти олигомеры обладают высокой растворимостью в разнообразных растворителях, что важно для их переработки.

Таблица 5 – Растворимость эпоксидных олигомеров

Олигомеры на основе	Толуол	Ацетон	ДМСО	Вода	Диметил-формаолитен	Диметил-ацетамид	Хлороформ	Хлорбензол
2ДФП+ГХЭ	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р
2ДОДФС+ГХЭ	Рн	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Рн
2РЗД+ГХЭ	р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р
2ГХН+ГХЭ	р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р

Р – растворим; Н – нерастворим; Рн – растворим при нагревании

Результаты элементного и функционального анализа, определение молекулярных масс, а также исследование олигомеров ЯМР- и ИК-спектроскопией указывают на образование галогенсодержащих эпоксидных олигомеров на основе гексахлорэтана.

Библиография

1. Микитаев А.К., Коршак В.В., Мусаев Ю.С., Сторожук И.П. Кинетика реакции поликонденсации динатриевых солей бисфенолов с 4,4-дихлордифенилсульфоном // Вопросы физико-химии полимеров. Нальчик, 1972. С. 4–28.
2. Флид М., Трушечкина М., Леонтьева С., Флид В., Сулимов А., Ратнов А. Малоотходные технологии получения эпоксидных соединений. Часть 2. Технология получения оксида пропилена пероксидным методом // Экология и промышленность России. 2018. Т. 22, № 1. С. 4–9.
3. Fache M., Boutevin B., Caillol S. Epoxy thermosets from model mixtures of the lignin-to-vanillin process // Green Chemistry. 2016. N 18. P. 712–725.
4. Алентьев А.Ю., Яблокова М.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов: учебное пособие. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. 69 с.
5. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 573 с.