

На правах рукописи

Кульков Алексей Александрович

КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИЕ ЭПОКСИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ

02.00.06- высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва 2006 г.

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете им.
Д.И. Менделеева.

Научный руководитель- профессор, доктор химических наук
Цейтлин Генрих Маркович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, академик РАН
Берлин Александр Александрович

доктор химических наук, профессор
Осипчик Владимир Семёнович

Ведущая организация ОАО «Научно-исследовательский институт
пластических масс им Г.С.Петрова»

Защита состоится 01 ноября 2006 г. на заседании
диссертационного совета Д 212.204. 01 в РХТУ им. Д.И.Менделеева (125047,
Москва, Миусская пл, д.9) в 14.00

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном центре
имени Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан 19 сентября 2006 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
Д 212.204. 01

к.х.н.
Л.Ф. Клабукова

Актуальность работы. Эпоксидные олигомеры, благодаря высоким адгезионным, прочностным и защитным свойствам покрытий, находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Как правило, лаки и эмали на их основе используются для антикоррозионной защиты и электроизоляции ряда деталей, узлов и конструкций. Однако до сих пор их выпускают в виде растворов в органических растворителях.

Поэтому одной из важнейших задач современной лакокрасочной промышленности является создание водных и водоразбавляемых композиций, что резко улучшает экологию не только при их производстве, но главным образом в условиях применения. Очевидно, что достижения успеха в этом направлении можно ждать за счёт модификации эпоксидных олигомеров путём введения в структуру гидрофильных групп.

Однако, известные водоразбавляемые эпоксидные плёнообразующие характеризуются такими недостатками как двухкомпонентность и невысокие свойства, такие как: термостойкость, адгезия и другие. Вместе с тем представлялось возможным получение новых эпоксидных композиций, лишённых перечисленных недостатков, используя ароматические аминокислоты.

Цель работы. Синтез и исследование модифицированных эпоксидных олигомеров для придания им растворимости в воде и водноорганических средах.

Научная новизна. В результате проведённых исследований синтезирован ряд органорастворимых и водоразбавляемых эпоксидных олигомеров и определено влияние технологических факторов на этот процесс. Изучена кинетика их образования и физико-химические свойства композиций на их основе.

Практическая значимость. Рассмотренные процессы получения органо- и водоразбавляемых эпоксидных олигомеров позволяют получать новые одноупаковочные составы с высокими физико-механическими и

химическими свойствами. Полученные термодинамические данные являются основой для получения аналогичных эпоксидных олигомеров.

Публикация и апробация работы. По материалам работы имеется 4 публикации. Результаты работы докладывались на XV Международной конференции молодых учёных и студентов по химии и химической технологии «МКХТ-2001», на Международной конференции «Слоистые композиционные материалы-2001», на «II Международной Школы-конференции по химии и физикохимии олигомеров и полимеров на их основе» в 2003 г.

Объём работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Работа изложена на 98 страницах машинописного текста, содержит 31 рисунок, 5 таблиц и 113 ссылок на литературу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Введение. Обосновывается актуальность работы. Приводятся основные положения, характеризующие её практическую и теоретическую значимость.

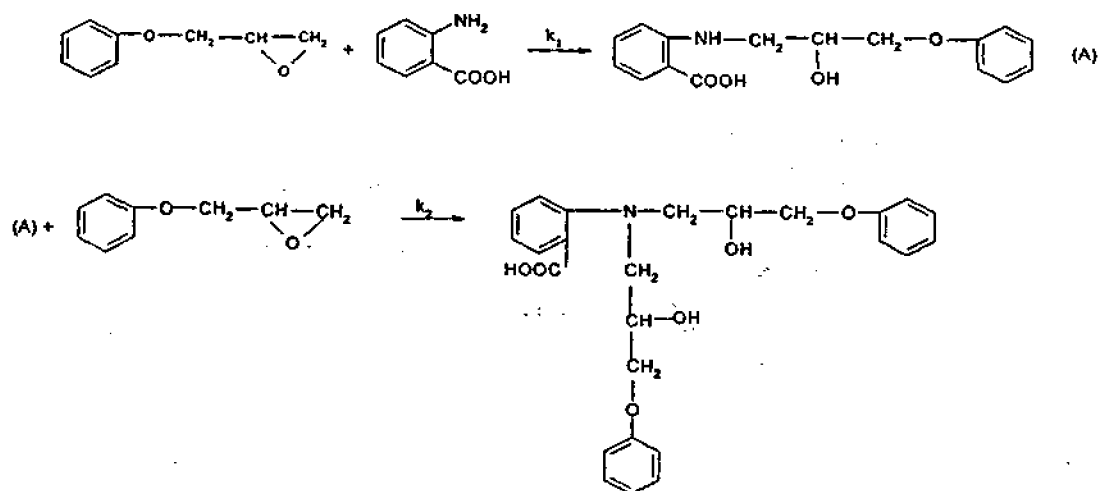
Литературный обзор. Посвящён проблеме получения как органорастворимых так и водоразбавляемых эпоксидных олигомеров. Приведены сведения об основных методах их синтеза, рассмотрены сведения о механизме и кинетике протекающих при этом процессов.

Обсуждение результатов.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕНИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА С О-, М- И П-АМИНОБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ.

Для количественного описания процессов, протекающих при взаимодействии диглицидиловых эфиров бисфенолов с ароматическими аминокислотами, изучено взаимодействие с использованием аминокислотой

кислоты и фенилглицидилового эфира. Процесс описывается следующей схемой:



где k_1 и k_2 - наблюдаемые константы скорости

Реакция проводилась в анизоле при различных мольных соотношениях реагентов в интервале температур 20-80°C. Контроль реакции осуществлялся по изменению концентраций эпексидных, карбоксильных и аминогрупп.

Как видно из рисунка 1, процесс представляет собой последовательно-параллельные реакции. На первом этапе преимущественно идёт превращение первичных аминогрупп во вторичные. После того, как концентрация вторичных аминогрупп становится «критической», преимущественно идёт реакция превращения вторичных аминогрупп в третичные. Однако, как видно из рисунка, в конечном итоге степень завершённости реакции даже при глубоких степенях превращения отлична от 100 %. Поэтому конечный продукт реакции представляет собой полимер, в структуре которого содержатся как первичные аминогруппы, так и главным образом вторичные и третичные.

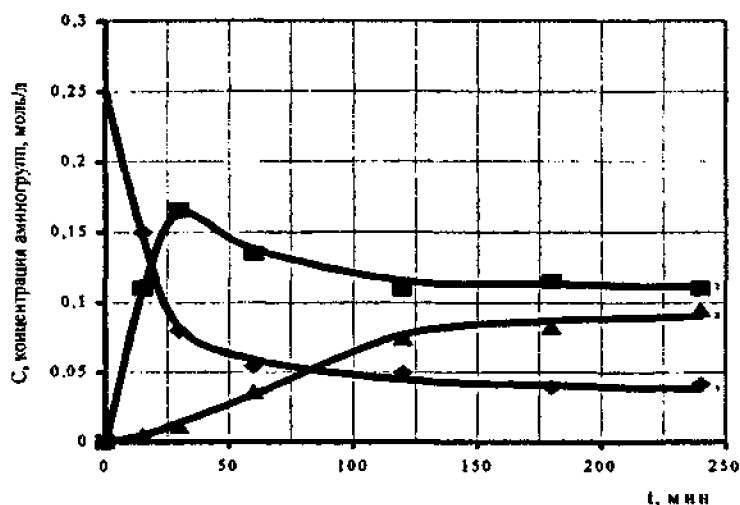


Рис.1 Изменение концентрации первичных, вторичных и третичных аминогрупп при взаимодействии фенолглицидилового эфира с о-аминобензойной кислотой (2:1) при температуре 80 С.

- ◆ 1 первичные аминогруппы ■ 2 вторичные аминогруппы
 ▲ 3 третичные аминогруппы

Константы скорости реакции фенолглицидилового эфира с аминобензойными кислотами (k) рассчитывали по изменению концентраций эпоксидных, первичных, вторичных и третичных аминогрупп. (табл.1)

$$dN_2/d\tau = k_1 \cdot [N_1] \cdot [Э] \cdot [COOH] - k_2 \cdot [N_2] \cdot [Э] \cdot [COOH]$$

$$dN_3/d\tau = k_2 \cdot [N_2] \cdot [Э] \cdot [COOH]$$

где $[N_1]$, $[N_2]$, $[N_3]$ — концентрации первичных, вторичных и третичных аминогрупп соответственно, а $[Э]$ — концентрация эпоксидных групп.

Таким образом, в результате исследований кинетики взаимодействия фенолглицидилового эфира с о-аминобензойной кислотой показано, что реакция описывается уравнением 3-го порядка. Важным выводом из этого раздела является тот факт, что процесс идёт практически без протекания побочных реакций, таких как взаимодействие по карбоксильной группе.

№	Наименование компонентов				Константы скорости, $k \cdot 10^3$, л/моль*мин,			Энергия
					при температуре, С			активации
								20 С
1	Фенилглицидиловый эфир	О-аминобензойная кислота	0,5:0,5	к1	0,298	0,355	0,551	8804,69
к2				0,085	0,101	0,157	8789,69	
2		О-аминобензойная кислота	0,5:0,25	к1	0,298	0,432	0,813	16349,20
к2				0,085	0,123	0,232	14383,45	
3		О-аминобензойная кислота	0,5:0,17	к1	0,296	0,401	0,685	13971,44
к2				0,084	0,115	0,196	12137,47	
4		П-аминобензойная кислота	0,5:0,5	к1	0,378	0,410	0,560	5630,30
к2				0,320	0,347	0,474	5628,06	
5		П-аминобензойная кислота	0,5:0,25	к1	0,378	0,507	0,845	11692,10
к2				0,320	0,429	0,715	11516,68	
6		П-аминобензойная кислота	0,5:0,17	к1	0,378	0,481	0,704	8908,44
к2				0,320	0,407	0,596	8908,95	
7		М-аминобензойная кислота	0,5:0,5	к1	0,395	0,428	0,585	5868,57
к2				0,351	0,380	0,520	8149,92	
8		М-аминобензойная кислота	0,5:0,25	к1	0,395	0,530	0,883	13060,36
к2				0,351	0,471	0,784	14766,69	
9		М-аминобензойная кислота	0,5:0,17	к1	0,395	0,503	0,736	9299,10
к2				0,351	0,447	0,653	10933,91	

Таблица 1. Кинетические параметры реакции фенилглицидилового эфира с аминокислотами

Таким образом, в результате исследований кинетики взаимодействия фенилглицидилового эфира с о-аминобензойной кислотой показано, что реакция описывается уравнением 3-го порядка. Важным выводом из этого раздела является тот факт, что процесс идёт практически без протекания побочных реакций, таких как взаимодействие по карбоксильной группе.

На основании полученных кинетических данных было изучено влияние различных факторов на процесс взаимодействия фенилглицидилового эфира с аминокислотами. Оказалось, что независимо от положения заместителя в кольце, мольных соотношений или температуры, во всех случаях отмечено торможение реакции с предельной степенью завершённости порядка 50%, что хорошо видно из рисунка 2.

Интересно отметить, что при аналогичных условиях не происходит

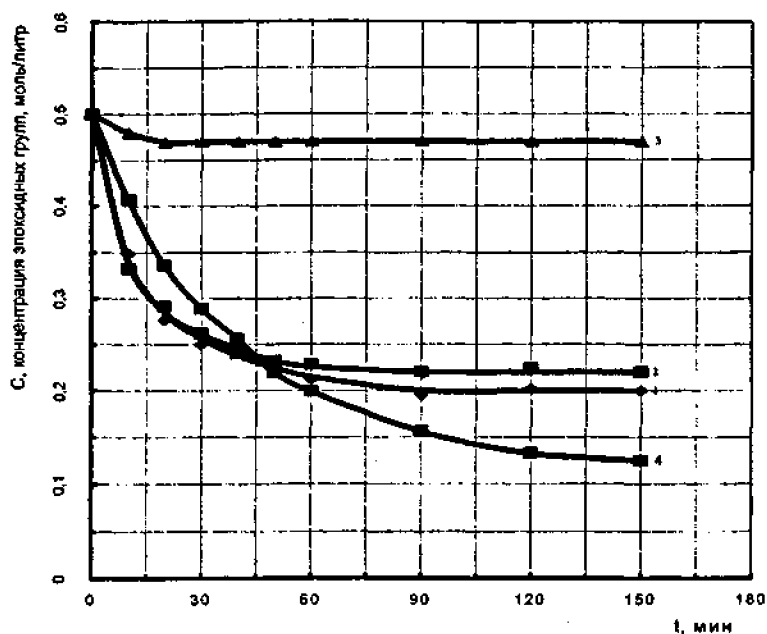


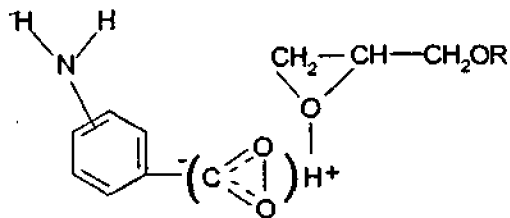
Рис. 2 Изменение концентрации эпексидных групп при взаимодействии фенилглицидилового эфира с аминобензойными кислотами при $t=80^\circ\text{C}$

1 — п-аминобензойная кислота 2 — о-аминобензойная кислота
3 — анилин 4 — м-аминобензойная кислота

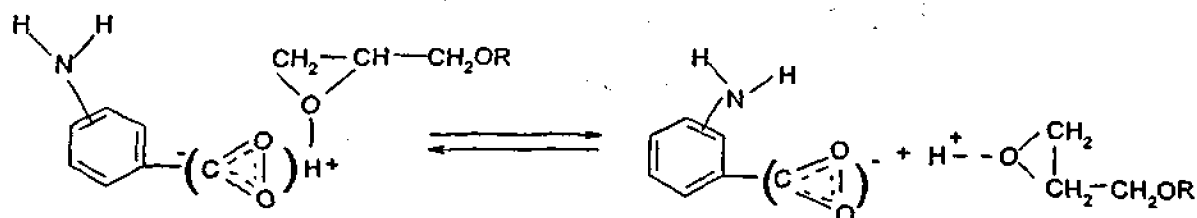
взаимодействия ФГЭ с анилином, что описывается в литературе.

Поэтому было решено оценить влияние карбоксильной группы на реакцию, изучить механизм процесса взаимодействия ФГЭ с аминобензойными кислотами.

Известно, что о-аминобензойная кислота частично находится в состоянии внутренней соли, что приводит к уменьшению реакционной способности аминогруппы



Однако, в тоже время, происходит взаимодействие *o*-аминобензойной кислоты с ФГЭ с образованием малоактивного комплекса.

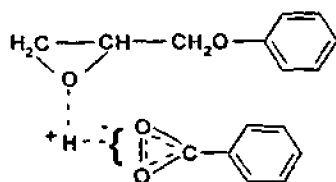


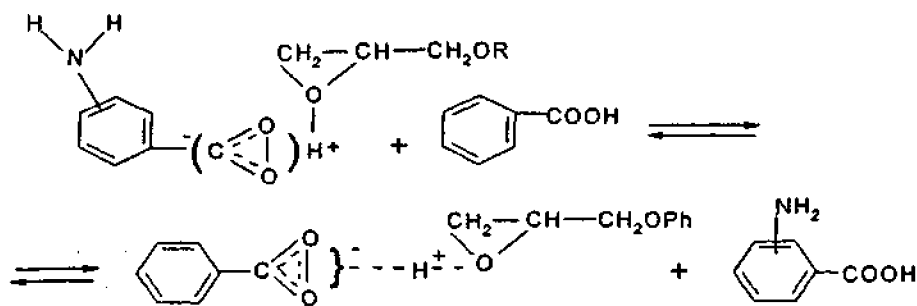
Таким образом, исходная внутренняя соль уменьшает активность аминогруппы, а образовавшийся комплекс снижает реакционную способность эпоксидного цикла, что в конечном итоге приводит к остановке реакции ФГЭ с аминобензойными кислотами.

Если приведённое выше суждение верно, то использование катализатора должно способствовать протеканию реакции в нужном направлении.

В качестве таковых были использованы слабые органические монокарбоновые кислоты, применявшиеся в аналогичных случаях ранее и прежде всего бензойная кислота.

Как и предполагалось, катализатор, взаимодействуя с малоактивным комплексом, освобождает аминобензойную кислоту.





Введение катализатора в начале реакции недопустимо, т.к. он в первую очередь вступает в реакцию с ФГЭ, тем самым, блокируя реакционноспособные группы.

Если полученные данные справедливы, то это должно сказаться на выходе продуктов взаимодействия фенилглицидилового эфира с амиобензойными кислотами. И действительно, использование бензойной кислоты в количестве 0,001 моль/литр дало возможность довести степень превращения исходных веществ до значений, близких к 100 % (рис 3).

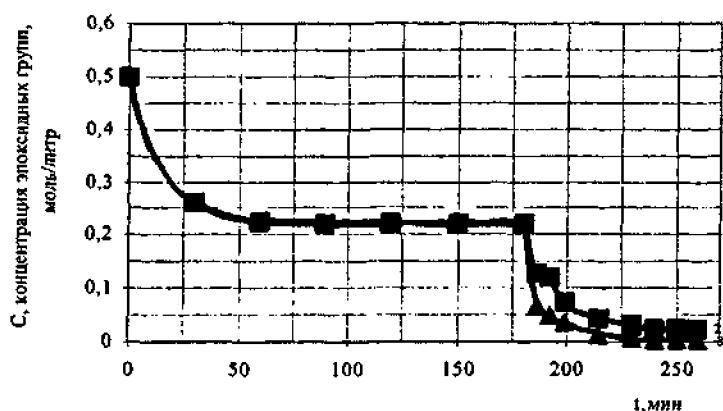


Рис.3 Кинетические кривые реакции фенилглицидилового эфира (0,5 моль/л) с о-аминобензойной кислотой (0,25 моль/л)

- 2 введение катализатора (бензойной кислоты 0,001 моль/литр) после достижения равновесия
- ★ 3 введение катализатора (бензойной кислоты 0,001 моль/литр) после достижения равновесия и предварительного охлаждения раствора с последующим нагревом массы до 80 С

Определённым эффектом обладает также быстрый нагрев раствора, предварительно доведённого до комнатной температуры.

РЕАКЦИИ ФЕНИЛГЛИЦИДИДОВОГО ЭФИРА С ЭФИРАМИ О-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ.

На основании полученных результатов можно было предположить, что блокируя карбоксильную группу можно добиться высокой степени конверсии исходных продуктов и таким способом решить поставленную задачу. Поэтому была изучена реакция ФГЭ с эфирами аминобензойных кислот. На рисунке 4 и 5 представлены изменения концентрации эпоксидных и аминогрупп при соотношениях фенилглицидилового эфира и этилового или бутилового эфира аминобензойной кислоты 0,5:0,25 моль/литр, при температурах 20-80°C.

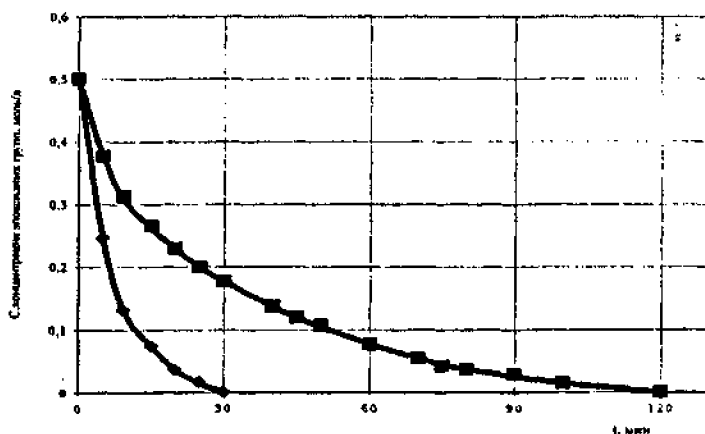


Рис. 4 Кинетические кривые реакции фенилглицидилового эфира (0,5 моль/л) с эфирами аминобензойных кислот (0,25 моль/л) при T=80°C

- ◆ этиловый эфир о-аминобензойной кислоты
- бутиловый эфир о-аминобензойной кислоты

Как видно из рисунка, в этом случае процесс протекает до глубоких степеней превращения с образованием смеси продуктов, содержащих в своей структуре в основном третичные аминогруппы.

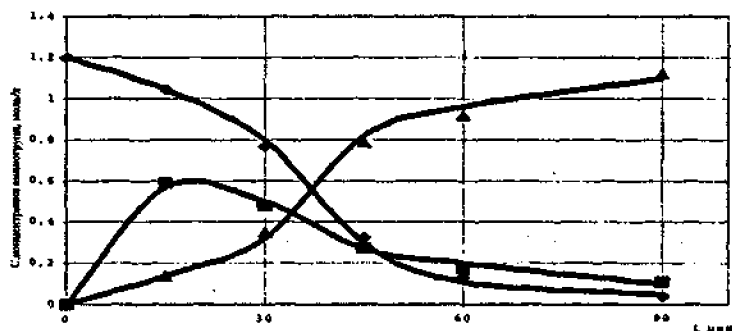


Рис 5. Изменение концентрации первичных, вторичных и третичных аминов при взаимодействии фенолглицидилового эфира (0,5 моль/литр) с этиловым эфиром о-аминобензойной кислоты (0,25 моль/литр) при $T=80^{\circ}\text{C}$.

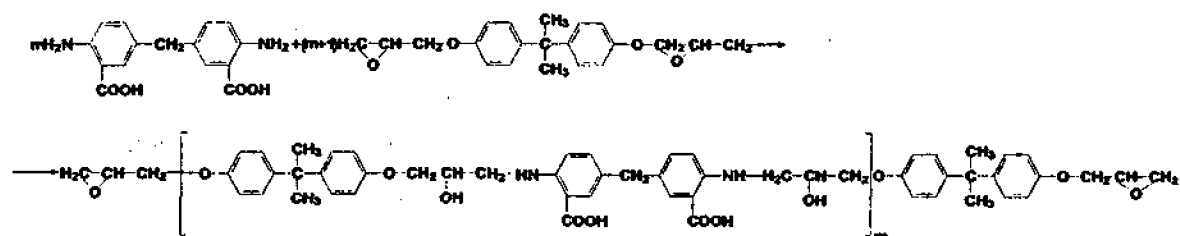
◆ — первичные амины ■ — вторичные амины ▲ — третичные амины

Из графика видно, что скорость реакции зависит от реакционной способности NH-группы, меняющейся в зависимости от заместителей в эфирной группе. Так, увеличение объема заместителя приводит к снижению скорости реакции аминогруппе.

РЕАКЦИИ ДИГЛИЦИДИДОВОГО ЭФИРА ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА И МЕТИЛЕНБИСАНТРАНИЛОВЫХ КИСЛОТ.

Данные по кинетике и механизму процесса обеспечили возможность проведения реакции с получением олигомерного продукта на основе фенолглицидилового эфира и о-аминобензойной кислоты. Однако этот продукт при термообработке давал полимер с низкой степенью структурирования и соответственно плохими физико-механическими показателями. Поэтому, в качестве исходных объектов исследования для синтеза олигомеров использованы диглицидиловый эфир дифенилолпропана, N,N'-метиленбисантраниловая, 4,4'-

метиленбисантраниловая и о-аминобензойная кислоты. Метиленбисантраниловые кислоты были получены по методике в лабораторных условиях. Исходя из представлений о механизме процесса, основываясь на полученных нами данных, такое взаимодействие может быть представлено следующим образом:



Характер кривых изменения концентрации эпоксидных и аминогрупп соответствует тому, что наблюдалось ранее.

Так же оказалось, что при использовании эфиров о-аминобензойной и N,N'- метиленбисантраниловой кислот процесс происходит с высокой скоростью до полной завершённости во всём изученном температурном интервале. Установлено, что скорость этого процесса, также как и в случае взаимодействия фенилглицидилового эфира с о-аминобензойной кислотой, зависит от величины индукционного эффекта алкильной группы эфира.

Таким образом, полученные данные хорошо укладываются в предложенную схему взаимодействия аминокислот с глицидиловыми эфирами. В полном соответствии с этими представлениями проведение реакций диглицидилового эфира дифенилолпропана с аминокислотами в присутствии бензойной кислоты даёт возможность не только увеличить скорость процесса, но и добиться полного превращения исходных веществ. Для того, чтобы убедиться в отсутствии расходования катализатора, было определено содержание карбоксильных групп в течение всего процесса. Количество карбоксильных групп по ходу процесса сохранялось неизменным.

Этот факт говорит о том, что данные, полученные нами на системах, моделирующих образование полимеров, адекватно описывают процесс.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ИЗУЧЕННЫХ ОЛИГОМЕРОВ.

На основании полученных при изучении продуктов взаимодействия аминокислот с глицидиловыми эфирами данных были выбраны технологические параметры проведения процесса, обеспечивающего образование продуктов, имеющих техническую ценность.

Синтез олигомера во всех случаях осуществлялся при эквимольных соотношениях реагирующих веществ.

Предварительно аминокислота растворялась в растворителе при нагревании до температуры синтеза в течении 30 минут. После чего при этой температуре вводили расчётное количество диглицидилового эфира дифенилолпропана. Нагревание при перемешивании проводили до момента, когда концентрация эпоксидных и аминогрупп практически оставалась неизменной, после чего в горячий раствор вводили катализатор и нагревали далее до полного завершения процесса.

Вязкость конечного продукта составляла от 120 секунд по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм. Массовая доля нелетучих веществ составляла 58-64%.

Физико-механические свойства определяли при толщине покрытия 70-90 мкм. Хим- и водостойкость определяли в свободной плёнке толщиной 200-250 мкм.

Покрyтия отверждали при температуре 100-120°C.

Обращает внимание, что с увеличением молекулярного веса аминокислотного компонента происходит увеличение физико-механических свойств покрытия.

Использование амнобензойных кислот в качестве исходных веществ позволяет получить органорастворимые лаковые покрытия, превосходящее по физико-механическим свойствам и химстойкости покрытия на основе алифатических аминов. Так, при отверждении покрытий при 80°C, степень отверждения составляет 80% в случае системы диглицидиловый эфир дифенилолпропана с о-аминобензойной кислотой, а в случае системы диглицидиловый эфир дифенилолпропана -4,4'-метиленисантралиновой кислотой 96%, а также увеличиваются химстойкость и физико-механические показатели. Твёрдость плёнки также зависит от конечной молекулярной массы продукта и составляет от 82-96 усл.един. в зависимости от того, какая кислота использована при синтезе (известно, что твёрдость используемых эпоксидных лаков составляет от 50 усл.един. (лак ЭП-524) до 90 усл.един. (лак ЭП-730)). Прочность плёнки при ударе во всех системах составляет не менее 5 Н*м, адгезия плёнки не более 1 балла, а изгиб покрытия не более 1 мм, что соответствует физико-механическим показателям, применяемых на сегодняшний день материалов. Полученные на основе композиций аминобензойных кислот и диглицидилового эфира дифенилолпропана покрытия отличаются высокой водостойкостью (не менее 400 часов), кислотостойкостью (не менее 250 часов), щёлочестойкостью (не менее 350 часов), что также соответствуют общепринятым показателям.

Таким образом, разработанные композиции могут быть использованы для получения покрытий отверждённых в условиях умеренных температур (до 120°C). Покрытия предназначены для защиты изделий, эксплуатирующихся при повышенных температурах (до 150°C) и работающих в контакте с агрессивными средами, а также при одновременном воздействии этих факторов.

Водоразбавляемые лаковые композиции изготавливались путём эмульгирования рассмотренных выше органорастворимых композиций. Для этого вначале отгонялся избыточный растворитель, а затем при интенсивном

перемешивании (до 7000 об/мин) добавлялась вода с пеногасителем ФОАМ 3275 и вспомогательным веществом ОП-10. Эмульгирование проводилось в течении 1 часа. Стабильность композиций оценивалась визуально и составляла 15 суток без видимого расслоения. Отверждение композиций при нагревании до 80°C. Как показали испытания, свойства покрытий на основе водоразбавляемых композиций ниже, чем у органорастворимых. Однако они не ниже показателей применяемых на сегодняшний день подобных эпоксидных материалов. Как и в случае органорастворимых лаковых композиций, физико-механические свойства и химическая стойкость покрытий соответствовали применяемым в настоящее время промышленным эпоксидным лакам.

6. ВЫВОДЫ

1. Взаимодействием в растворителе диглицидилового эфира дифенилолпропана с ароматическими аминокислотами получены водоразбавляемые олигомеры, молекулярная масса которых регулируется путём изменения соотношения реагирующих веществ и порядка их загрузки,

2. Показано, что торможение реакции аминокислот с диглицидиловым эфиром дифенилолпропана при низких степенях превращения связано с образованием комплекса эпоксидной группы с карбоксильной группой аминокислоты.

3. Отмечено, что условия взаимодействия метиленбисантралиновых кислот с диглицидиловыми эфирами дифенилолпропана не отличаются от общих закономерностей, наблюдавшихся в случае аминокислот.

4. Полученные продукты взаимодействия диглицидилового эфирами дифенилолпропана с аминокислотами использованы для

приготовления водоразбавляемых лаков горячей сушки, отличающихся высокими физико-механическими показателями.

Основные материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Кульков А.А., Цейтлин Г.М., Дорошенко Ю.Е., Голубков С.В. Водорастворимая эпокси-аминная композиция и материалы на её основе. Доклад. Международная конференция «Слоистые композиционные материалы-2001», 24-28 сентября 2001 года. Волгоград, 2001.

2. Кульков А.А., Дорошенко Ю.Е., Голубков С.В. Исследование и применение водорастворимой эпокси-аминной композиции. Доклад. Успехи в химии и химической технологии, Москва, 2001.

3. Кульков А.А., Цейтлин Г.М., Дорошенко Ю.Е. Карбоксилосодержащие эпоксидные олигомеры. «Химическая промышленность сегодня», №4, 2004 г., с. 22-23.

4. G.M.Tseitlin, A.G. Nesterova, A.A. Kulkov, N.A. Novakov. New epoxy polymers and properties, Espat 2005, Samara, 38, 2005

Заказ № 65

Объем 4 п.л.

Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева

