

Investigations of the reaction between adipic acid and ED-24 epoxy resin

Olena Astakhova, Olena Mykhailiv,
Alina Stryzhachuk and Serhiy Pysh'yev

Department of Oil and Gas Refining, Lviv Polytechnic
National University 12, S. Bandery str, 79013 Lviv, UKRAINE;
E-mail: mbratych@polynet.lviv.ua

The wares produced on the basis of epoxy resins have good physico-mechanical, dielectric and protective properties. It is the reason they are widely used for the production of anti-corrosive and chemically stable coatings, glues and sealants.

Epoxy resins as themselves are not practically used because of their low hardness. To improve some properties of the wares based on epoxy resins and to reduce the prize of their production, the modification of epoxy resins is used.

We chemically modified the dianic epoxy resin (ED-24) by low-molecular compounds, adipic acid namely. The kinetic regularities of the interaction between ED-24 epoxy resin and adipic acid (AA) have been studied. The synthesis procedure of oligomer based on mentioned resin and acid has been suggested. The oligomer contains free epoxy and carboxy groups.

The reaction was carried out at 343 K for 2.5 hours. Benzene three-ethyl ammonium chloride (BTEAX) was used as a catalyst in amount of 30 mol % calculated for 1 g-eq of carboxy group of adipic acid. The optimum ratio ED-24 : AA was found to be 1:1.

The synthesized product – carboxy-containing derivative of epoxy resin – is a viscous light-yellow substance soluble in dioxane and acetone.

The synthesized product may be used as an additive to various

Вивчення реакції взаємодії адипінової кислоти з епоксидною смолою ЕД-24*

Олена Астахова, Олена Михайлів,
Аліна Стрижачук, Сергій Пиш'єв

Кафедра хімічної технології переробки нафти і газу,
Національний університет "Львівська політехніка",
УКРАЇНА, м. Львів, вул. С. Бандери 12,
E-mail: mbratych@polynet.lviv.ua

Вивчено кінетичні закономірності реакції взаємодії між епоксидною смолою ЕД-24 та адипіновою кислотою (АК). Запропоновано методику синтезу олігомеру на основі даної смоли та кислоти, що містить вільну епоксидну та карбоксильну групу, та оптимальні умови.

Ключові слова – епоксидна група, карбоксильна група, олігомер, каталізатор, модифікація, константа швидкості, концентрація.

I. Вступ

Діанові епоксидні олігомери являють собою термопластичні продукти від світло-жовтого до світлобурнатого кольору. Вони розчинні в кислотах, етерах та інших органічних розчинниках. Низькомолекулярні епоксидні олігомери здатні також розчинятися у ароматичних вуглеводнях та спиртах. У промисловості поширені різні епоксидні олігомери: діанові, аліфатичні, новолачні, циклоаліфатичні та ін. Найпоширеніші серед них діанові епоксидні олігомери.

Діанові (бісфенольні) епоксидні смоли випускають під маркою ЕД. Цифри, які стоять поруч з аббревіатурою, означають приблизний відсоток епоксидних груп. Ступінь полімеризації, молекулярної маси та відсоток епоксидних груп олігомерів у формулі залежить від співвідношення кількостей епіхлоргідрину та бісфенолу (діану).

Епоксидні смоли сумісні з більшістю синтетичних олігомерів (феноло-, сечовино-, й меламіно-формальдегідними, поліестерами тощо), полівінілхлоридом, полівінілацетатом та іншими.

Головною особливістю епоксидних смол є здатність переходити в нерозчинний стан (затверджуватись) під дією амінів, кислот, ультрафіолетових та інших променів, утворюючи вироби з унікальними властивостями.

Епоксидні смоли завдяки тому, що вироби на їх основі характеризуються непоганими фізико-механічними, захисними і діелектричними властивостями, широко використовуються як основа композицій при одержанні антикорозійних та хімічно стійких покриттів, герметиків, клеїв тощо [1].

Для покращення деяких характеристик виробів на основі епоксидних смол, а також з метою здешевлення останніх, їх модифікують іншими речовинами

* Робота виконана під керівництвом проф. М.М. Братичака.

[1, 2]. Модифікаторами епоксидів можуть слугувати як низькомолекулярні сполуки, так і полімери.

Із всіх низькомолекулярних сполук, які використовуються для модифікації епоксидних смол, найчастіше застосовують органічні кислоти (переважно, ненасичені кислоти, зокрема, акрилову, метакрилову та кротонову [3-6]). Результатом такої модифікації є одержання олігомерів, які не містять епоксидні групи, а кінцеві подвійні зв'язки. Тому подальше використання модифікованих ненасиченими кислотами епоксидних смол може відбуватися у полімерних сумішах, формування сіток яких здійснюється тільки за радикальним механізмом [7-9].

II. Мета роботи

Метою даної роботи є модифікація епоксидних смол з одержанням кінцевих олігомерів, які містять різні функціональні групи (в першу чергу, епоксидні і карбоксильні).

Для цього вивчали кінетичні закономірності між діановою епоксидною смолою і двоосновною карбоновою кислотою.

III. Методика синтезу КПЕС

В тригорловий реактор з механічним перемішуванням, обладнаний зворотнім холодильником і термометром, завантажували епоксидну смолу ЕД-24 (6 г) та толуол (20 мл). Суміш поміщали у термостат, де її витримували при заданій температурі. Потім додали певну кількість водного розчину каталізатора.

Через крапельну воронку впродовж заданого часу додавали адипінову кислоту, розчинену в ізопропіловому спирті. Дану суміш зберігали у гарячій воді для досягнення повного розчинення та випаровування розчинника.

Після цього реакційну суміш витримували в термостаті протягом необхідного часу при відповідній температурі і переносили в ділілну лійку. Додавали ~ 50 мл бензолу і перемішували. Після розшарування верхній шар (розчин цільового продукту) промивали невеликою кількістю дистильованої води.

Від суміші, молочно-білого кольору, відганяли розчинник, внаслідок чого, отримували кінцевий продукт (карбоксилвмісну похідну епоксидної смоли – КПЕС). В синтезованому олігомері визначали вміст карбоксильних та епоксидних груп, молекулярну масу та розчинність в органічних розчинниках.

Для досліджень використовували декілька різних за природою каталізаторів (бензилтриетиламоній хлористий – БТЕАХ; 18-Краун-6 – технічна назва О-18; 1,4 діазобіцикло [2,2,2] октан – ДАБКО; N,N – диметил-амінопіридин – ДМАП; хлорид цинку – ZnCl₂).

Для розроблення методики синтезу прогнозованого продукту необхідно було встановити вплив природи та кількості каталізатора, співвідношення реагентів, температури та тривалості реакції.

На основі отриманих даних, графічним способом для реакції другого порядку, розраховували ефективні константи швидкості реакції.

IV. Результати і обговорення

На першому етапі визначали ефективність вибраних каталізаторів. Результати досліджень наведені в табл. 1 і рис. 1.

Реакцію проводили за температури 353 К та співвідношенні ЕД-24 до АК, як 1:1 моль на 1 г-екв карбоксильної групи АК.

Таблиця 1

Ефективні швидкості реакції епоксидної смоли ЕД-24 з адипіновою кислотою

Номер н/п	Каталізатор та його кількість (% мол. на 1 г-екв. карбоксильної групи АК)	Кеф × 10 ⁴ л / (моль × с)
1	БТЕАХ, 5	0
2	БТЕАХ, 10	0,48 ± 0,13
3	БТЕАХ, 20	0,78 ± 0,13
4	БТЕАХ, 30	2,67 ± 0,12
5	БТЕАХ, 40	5,26 ± 0,12
6	БТЕАХ, 50	6,30 ± 0,13
7	О-18, 20	0
8	ДМАП, 20	1,15 ± 0,13
9	ZnCl ₂ *, 20	0,59 ± 0,10
10	О-18 + ZnCl ₂ **, 20	0,60 ± 0,10
11	ДАБКО, 5	0,02 ± 0,01
12	ДАБКО, 10	0,52 ± 0,07
13	ДАБКО, 20	1,11 ± 0,12
14	ДАБКО, 30	Зшиття продукту

На основі досліджень (див. табл. 1) вирішено надалі застосовувати як каталізатор БТЕАХ, оскільки:

- він є дешевшим і доступнішим від інших досліджуваних каталізаторів;
- збільшення концентрації БТЕАХ понад 20 % мольних на 1 г-екв карбоксильної групи АК, призводить до різкого зростання швидкості реакції.

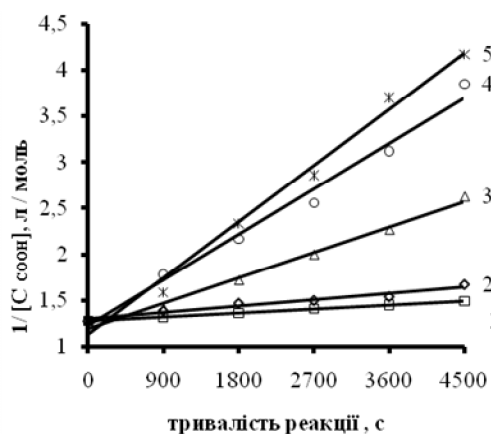


Рис. 1 Залежність зміни концентрації карбоксильних груп від кількості каталізатора (БТЕАХ): 1–10 %, 2 – 20 %, 3–30 %, 4– 40 %, 5–50 % мольних на 1г-екв карбоксильної групи АК

На основі отриманих даних можна також стверджувати, що оптимальна кількість БТЕАХ – 30 – 40 % мольних на 1 г-екв карбоксильної групи АК. Подальший приріст кількості цього каталізатора порівняно незначно збільшує загальну швидкість реакції (див. рис. 2), проте збільшує вартість продукту.

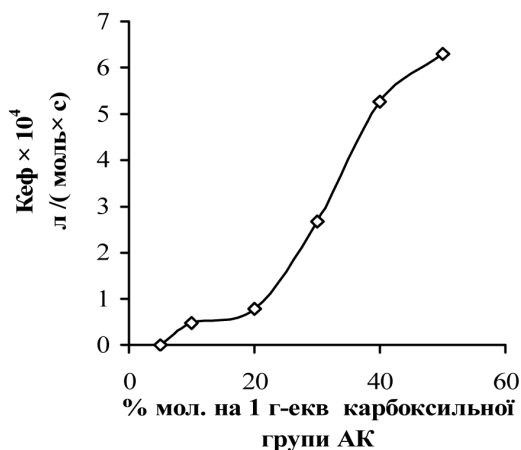


Рис. 2. Залежність швидкості реакції від концентрації БТЕАХ, виражених у % мол. на 1 г-екв карбоксильної групи АК

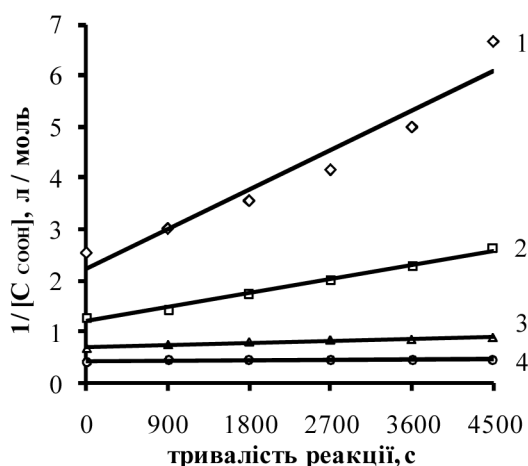


Рис. 3. Залежність зміни концентрації карбоксильних груп від співвідношення реагентів: ЕД-24 до АК, що складає: 1 – 1:0,5, 2 – 1:1, 3 – 1:2, 4 – 1:4 моль

Результати вивчення впливу співвідношення ЕД-24 до АК подано на рис. 3. Оптимальним можна вважати співвідношення 1:1 моль, оскільки така кількість кислоти дозволяє замінити одну епоксидну групу (друга епоксидна група залишається у продукті).

Результати вивчення впливу температури та тривалості на процес подано на рис.4 та табл.2.

Оптимальною можна вважати температуру 343 К та час реакції 2,5 год, оскільки за вищих температур заміщуються дві епоксидні групи.

За цих умов значення концентрації епоксидних і карбоксильних груп є близькими до оптимальних (теоретичних).

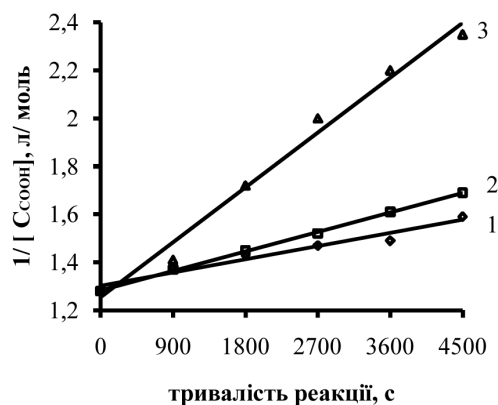


Рис. 4. Залежність зміни концентрації карбоксильних груп від температури: 1 – 333 К, 2 – 343 К, 3 – 353 К

Виходячи із значень ефективних констант швидкості та температури було знайдено енергію активації реакції, яка складає 78, 86 кДж/моль.

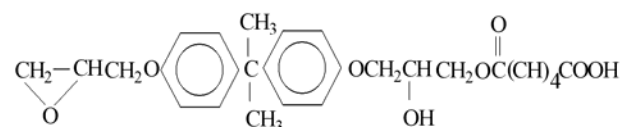
Одержані результати були використані для розроблення методики синтезу олігомеру, який одночасно містить у своїй структурі вільну карбоксильну і епоксидну групи.

Таблиця 2

Значення вмісту епоксидних та карбоксильних груп в залежності від температури та тривалості реакції

Умови синтезу		I	II	III
		$\tau=2$ год	$\tau=2,5$ год	$\tau=3$ год
Показники	Теоретичне значення			
[C]еп. груп, %	8,85	14,12	7,5	6,50
[C] карб. груп, %	9,26	6,48	6,60	5,80

Синтезована КПЕС – в'язка речовина світло-жовтого кольору, розчинна в діоксані та ацетоні.



Реакцію треба проводити у співвідношенні ЕД-24 до АК :1:1 молів, за температури 343 К та тривалості процесу 2,5 год.

Розроблено методику синтезу олігомеру (КПЕС), що містить вільну епоксидну і карбоксильну групу.

Вироби на основі даного продукту володіють кращими експлуатаційними властивостями. Це дає змогу використовувати їх у різних галузях народного господарства.

Література

- [1] Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам: Пер. с англ. – М.:Энергия, 1973.- 416 с.
- [2] Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы: Пер. с нем. – Л.:Госхимиздат, 1962.- 933 с.
- [3] Задонцев Б.Г. Эпоксикакрилаты. Синтез, свойства, применение // Труды 4-й Всесоюзной конф. По химии и физико- химии олигомеров. – Нальчик. – 1990. – С.6-7
- [4] Коваленко О.В. Кинетика этерификации эпоксидных смол метакриловой кислотой // Журн. Прикл. Химии. – 1979. – Т.52, №5. – С.1128 – 1132.
- [5] Дух О.І. Одержання акрилових похідних епоксидних сполук і композиційних матеріалів на їх основі: Дис...канд..хім.наук: 05.17.04. – Л., 1994. – 150 с.
- [6] Задонцов Б.Г., Барановский Л.А., Барановская Н.Ф. Эпоксикакриловые смолы. – М.: НИИТХИМ, 1981. – 28с.
- [7] Макарова С.Н., Красовский А.Н., Алексюк Г.П и др. Особенности реакции этерификации эпоксидиановых олигомеров ненасыщенными жирными кислотами // Журн.прикл.химии. – 1992. – Т.65, №3. – С.662-669.
- [8] Заявка 3536246 ФРГ, МКИ С 08 G 58/ 14, С 08 L 63/10. Fcrl – und Methacrylsaurederivate, Vefahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Flexibilisierungsmittel fur Expidhrzsysteme / Eitle W., Hoffmann K., Lehn W., Fuchsle.,Gorg K., Kohlmann K., Kolb H. // UCM. – 1987. -№24. – P.57.
- [9] Заява 4109048 ФРГ, МКИ С 08G59/16, С 09 G 59 / 17. Modifizierte Epoxy (met) acrylaten und Verfahien zu ihrer Herstellung/ Sander B., Schreiber R., // Химия : РЖ. – 1993. – 8 Т 52 Т.