

10. Dodou K. Synthesis of gossypol atropisomers and derivatives and evaluation of their antiproliferative and antioxidant activity [Text] / K. Dodou, R. J. Anderson, W. J. Lough, D. A. P. Small, M. D. Shelley, P. W. Groundwater // Bioorg. Med. Chem. — 2005. — Vol. 13, № 13. — P. 4228–4237.

© Рыбаченко В.И., Илькевич Н.С., Макарова Р.А., Чотий К.Ю., Гребенюк Л.В., 2011

Надійшла до редколегії 24.02.2012 г.

УДК 541.64:[543.573+678.046.3]

Н. Г. Леонова¹, В. М. Михальчук¹, В. А. Белошенко² (¹ДонНУ, ²ДонФТИ им. А.А. Галкина НАН України)

УСТОЙЧИВОСТЬ К ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЭПОКСИ-КРЕМНЕЗЕМНЫХ КОМПОЗИТОВ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Исследована устойчивость немодифицированного эпоксидного полимера и эпокси-кремнеземных гибридов, полученных катионной полимеризацией в присутствии комплекса трифторида бора с бензиламином, к высокотемпературному окислению и термоокислительной деструкции. Показано, что в композитах проявляется эффект малых добавок, способствующий снижению максимальной скорости термической дегградации и высокотемпературного окисления.

Ключевые слова: эпокси-кремнеземные гибриды, катионная полимеризация, дериватография, термоокислительная деструкция.

Введение

Механические и термические свойства полимерных материалов улучшают введением в их состав неорганического наполнителя [1–3]. В гибридах происходит комбинирование свойств неорганической и органической фаз, что позволяет получить материалы с высокой термической стабильностью, адгезионной прочностью, стойкостью к истиранию и царапанью, устойчивостью к действию агрессивных сред, из-за чего их часто используют в качестве защитных и антикоррозионных покрытий [4–6].

Распространенными органо-неорганическими композитами являются эпокси-кремнеземные гибриды. Для формирования эпоксидной матрицы композитов обычно используют катионную полимеризацию под действием комплексов трифторида бора [7, 8]. Наличие в гибридной системе спирта (продукта гидролиза алкоксисиланов) и воды приводит к обрыву кинетических цепей катионной полимеризации в присутствии трифторида бора [9, 10]. Избежать протекания побочных реакций возможно, используя высокотемпературное отверждение. Кроме того, в работе [11] показано, что наноразмерные частицы кремнезема в составе эпоксидных полимеров, отвержденных в присутствии замещенных арилсульфокислот, способствуют увеличению температуры начала термической деструкции на 40–75°C.

Целью данной работы было получение и исследование устойчивости к термоокислительной деструкции, высокотемпературному окислению и изотермическому старению эпокси-кремнеземных систем катионной

полимеризации на основе эпоксидной смолы диглицидилового эфира дициклогексилпропана и катализатора катионной полимеризации комплекса трифторида бора с бензиламином.

Экспериментальная часть

Как исходные объекты для получения немодифицированных и гибридных полимеров использовали следующие соединения: тетраэтоксисилан (ТЭОС) ($\rho = 0,9334 \text{ г/см}^3$, $n_D^{20} = 1,383$), диглицидиловый эфир дициклогексилпропана EPONEX 1510 (Э.Ч. = 20,04%, $\rho = 1,14 \text{ г/см}^3$). Катализатором катионной полимеризации выступал комплекс трифторида бора с бензиламином в диэтиленгликоле (УП 605/3р) (ТУ 6-10-19-57-83, $\rho = 1,25 \text{ г/см}^3$).

Золь кремнеземных частиц получали в среде органического растворителя — ацетона. Катализатором гидролиза ТЭОС был 0,1 н. водный раствор азотной кислоты в количестве, обеспечивающем соотношение ТЭОС:H₂O = 1:2. Золи выдерживали в отсутствие эпоксидной смолы в течение 1 суток при комнатной температуре. Затем в системы вводили EPONEX 1510 и вакуумировали для удаления летучих компонентов в течение 24 часов (остаточное давление 0,5 кПа). Комплекс трифторида бора с бензиламином в количестве 5% по отношению к массе смолы добавляли в композиции после их вакуумирования. Пленочные образцы получали между стеклянными пластинами, покрытыми антиадгезивом (5%-ным раствором диметилдихлорсилана в толуоле). Толщину пленки задавали с помощью лески диаметром 0,2 мм. Ступенчатый температурно-временной режим отверждения композитов составлял: 100, 120, 140, 160°C по 2 ч.

Определение коэффициента светопропускания пленочных образцов проводили при длине волны 540 нм на фотоколориметре КФК-3. Температуру стеклования полимерных образцов определяли термомеханическим методом с помощью автоматической лабораторной установки, состоящей из термокриокамеры ТК-500, программируемого регулятора температуры БТП-78, электронной измерительной системы М-217 и двухкоординатного самопишущего потенциометра. Измерения проводили на пленочных образцах (25×6×0,2 мм) при постоянно действующем растягивающем напряжении (2 МПа). Скорость нагрева составляла 4°C·мин⁻¹. Температуру стеклования определяли в точке пересечения касательных, проведенных к пологому и восходящему участкам кривой. Выход золь-фракции определяли по изменению массы полимеров после экстракции метанолом низкомолекулярных продуктов в течение 3 суток. Экстракцию проводили при 50°C с многократной заменой экстрагента. Окисление полимерных и композиционных материалов проводили на газовольюметрической установке при 180°C в среде кислорода при давлении 1 атм. Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе Q-1500 D системы Paulik – Paulik – Erdey в среде кислорода воздуха при скорости нагревания 10°C·мин⁻¹ в интервале температур от 20 до 850°C. Устойчивость к термоокислительному старению проводили в изотермических условиях при 180°C в среде кислорода воздуха.

Обсуждение результатов

Получены немодифицированные полимеры на основе диглицидилового эфира дициклогексилпропана и комплекса трифторида бора с бензиламином. С использованием золь-гель технологии на основе тетраэтоксисилана и эпоксидной смолы EPONEX 1510 синтезированы эпокси-кремнеземные

гибридные материалы. Концентрацию SiO_2 варьировали от 0,5 до 3 масс. %. Все полученные пленочные образцы однородны, прозрачны (коэффициент светопропускания при длине волны 540 нм равен $T_{540} = 98\text{--}99\%$) и находятся в стеклообразном состоянии. Установлено, что с увеличением содержания SiO_2 в гибридных полимерах уменьшается температура стеклования, т.е. наблюдается пластификация полимерной матрицы (табл. 1).

Таблица 1. Влияние содержания кремнеземной составляющей ($w(\text{SiO}_2)$, масс.%) на температуру стеклования (T_g , °C) исследуемых полимеров

| $w(\text{SiO}_2)$, масс.% | T_g , °C |
|----------------------------|------------|
| 0 | 91 |
| 0,5 | 75 |
| 1 | 70 |
| 1,5 | 68 |
| 2 | 65 |
| 2,5 | 63 |
| 3 | 62 |

Пластифицирующее действие кремнеземных частиц в составе эпоксидных полимеров катионной полимеризации и ангидридного отверждения объясняется образованием топологических дефектов в структуре эпоксидного полимера [12, 13].

Типичные кинетические кривые поглощения кислорода приведены на рисунке 1.

На начальных стадиях высокотемпературное окисление развивается

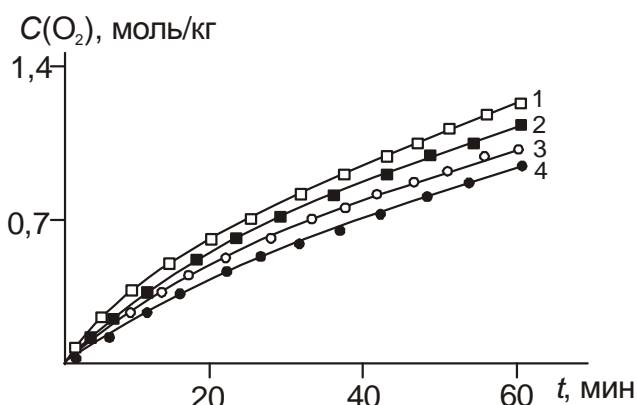


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода немодифицированным и гибридными полимерами. Содержание SiO_2 (масс.%) : 0% (2), 0,5% (4), 1% (3), 2,5% (1)

автоускоренно, а затем поглощение кислорода несколько замедляется в связи с расходом наиболее подверженных высокотемпературному окислению метильных и метиленовых групп. Значения максимальной скорости поглощения кислорода полимерами (W_{max}) при 180°C приведены в табл. 2, и их изменения использованы в качестве критерия изменения устойчивости полимеров и композитов к термоокислительной деструк-

ции. Установлено, что поглощение кислорода немодифицированным эпоксидным полимером при температуре 180°C в среде чистого кислорода идет с относительно высокой скоростью. Введение малых добавок кремнеземных частиц (0,5-1,5 масс. %) способствует ее снижению, а дальнейшее повышение концентрации SiO_2 приводит к росту W_{max} . Увеличение максимальной скорости поглощения кислорода связано с ростом количества экстрагируемых низкомолекулярных веществ (золь-фракции) и образованием более дефектной структуры органической сетки, что облегчает диффузию кислорода внутрь пленочного образца и низкомолекулярных веществ к его поверхности (табл. 2).

Таблица 2. Влияние содержания кремнеземной составляющей ($w(\text{SiO}_2)$, масс.%) на максимальную скорость окисления (W_{max} , моль·(кг·с)⁻¹) и выход золь-фракции (W_{sol} , %) немодифицированного и гибридных полимеров

| $w(\text{SiO}_2)$, масс.% | $W_{\text{max}} \cdot 10^4$, моль·(кг·с) ⁻¹ | W_{sol} , % |
|----------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------|
| 0 | 5,8 | 2,4 |
| 0,5 | 3,6 | 2,7 |
| 1 | 4,7 | 3,1 |
| 1,5 | 5,5 | 3,9 |
| 2 | 6,7 | 4,8 |
| 2,5 | 7,2 | 5,6 |
| 3 | 7,5 | 6,2 |

Ранее в работах [12, 14, 15] было показано, что частицы кремнезема, полученные гидролитической поликонденсацией этоксисиланов, способствуют повышению термостабильности эпокси-кремнеземных композитов катионной полимеризации и ангидридного отверждения, которую можно оценить по температуре начала и конца деструкции полимерных образцов, температуре, соответствующей максимальной скорости потери массы, а также по температуре потери массы 5 и 10% в динамическом режиме нагревания. Авторами работ [16, 17] установлено, что процесс термической и термоокислительной деструкции эпоксидных полимеров, полученных катионной полимеризацией в присутствии трифторида бора, проходит в несколько стадий. При температурах 110–150°C в условиях с ограниченным газообменом протекает неокислительный деструкционный процесс, связанный с наличием в системе остаточного катализатора. Эта низкотемпературная стадия не замедляется ингибиторами радикально-цепных реакций, но практически полностью подавляется при введении в эпоксидные полимеры неорганических и металлоорганических соединений (оксидов, хелатных комплексов, солей металлов и карбоновых кислот).

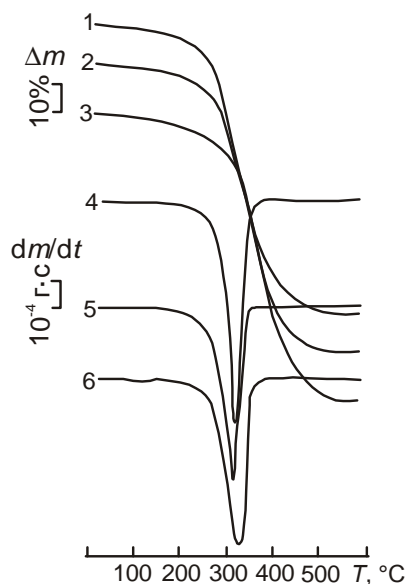


Рис. 2. Кривые TG (1,2,3) и DTG (4,5,6,) дериватограмм эпоксидного и гибридных полимеров. Содержание SiO_2 (масс.%): 0% (1,6), 0,5% (2,5), 3% (3,4)

Методом дериватографии показано, что термическая и термоокислительная деструкция эпокси-кремнеземных систем катионной полимеризации начинается при относительно невысоких температурах. На рисунке 2 приведены кривые потери массы (TG) и скорости потери массы (DTG) исследуемых полимеров.

Как видно из рисунка 2, на кривых DTG наблюдается слабый максимум в области 110–130°C, связанный с испарением низкомолекулярных веществ и сорбированной полимерами влаги. Основная стадия деструкции начинается при 180°C (для немодифицированного полимера), и на кривых DTG проявляется в виде плеча на низкотемпературной стороне пика с максимумом скорости потери массы при 330°C. При этом

температуры 5 и 10%-ной потери массы составляют 250 и 270°C (табл. 3).

Таблиця 3. Параметри термостабільності епоксидних полімерів і гібридних композитів, отриманих в присутстві комплексу трифториду бора з бензиламіном, (T_5 , T_{10} — температури 5 і 10%-ної втрати маси, T_{\max} — температура, що відповідає максимальній швидкості втрати маси, $T_{\text{кон}}$ — температура, що відповідає завершенню процесу деструкції)

| $w(\text{SiO}_2)$, мас. % | T_5 , °C | T_{10} , °C | T_{\max} , °C | $T_{\text{кон}}$, °C |
|----------------------------|------------|---------------|-----------------|-----------------------|
| 0 | 250 | 270 | 330 | 350 |
| 0,5 | 240 | 265 | 330 | 365 |
| 1 | 245 | 270 | 335 | 370 |
| 1,5 | 240 | 265 | 320 | 360 |
| 2 | 240 | 260 | 330 | 360 |
| 2,5 | 250 | 275 | 335 | 365 |
| 3 | 250 | 275 | 335 | 365 |

В інтервалі температур 400–850°C протікає третя стадія деструкції, яка відповідає «выгоранию» коксового залишку і йде з невеликою і практично постійною швидкістю втрати маси. Відсутність низкотемпературного піку на кривих DTG дає підставу вважати, що процес деструкції, пов'язаний з наявністю залишкового каталізатора в полімері, не протікає.

Введення кремнеземної складової практично не впливає на вигляд термогравиметричних кривих і параметри, що характеризують термічну і термоокислювальну деструкцію композитів, але з підвищенням концентрації SiO_2 до 1,5–3 мас. % зменшується ширина і збільшується інтенсивність основної стадії процесу. Досліджувані композити в вигляді полімерних плінок піддавали термоокислювальному старінню в середі кисню повітря в ізотермічних умовах при 180°C впродовж 100 годин. При цьому визначали час життя полімерів, тобто час, протягом якого полімер зберігає свої початкові властивості в ступені, достатній для його експлуатації. За час життя прийнято проміжок часу, за

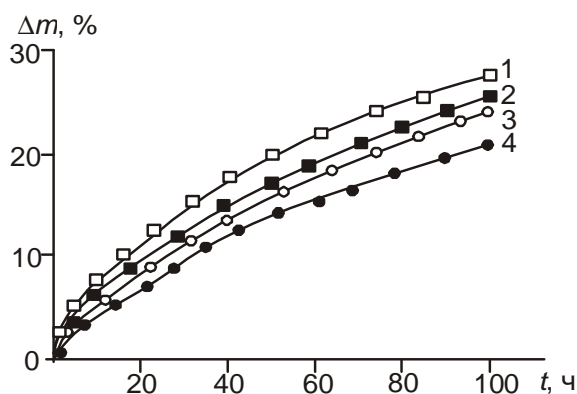


Рис. 3. Кінетическі криві ізотермічного старіння немодифікованого і гібридних полімерів. Вміст SiO_2 (мас. %): 0% (3), 0,5% (2), 2% (3), 3% (1)

який досліджувані композити втрачають 10 або 20% своєї маси. В роботі [18] було показано, що при такому зміні маси епоксидних полімерів в процесі термоокислювальної деструкції спостерігається різке зменшення міцності і відносного подовження при розриві, багаторазово зменшується робота, витрачена на їх руйнування.

Установлено, що на початковій стадії ізотермічного старіння відбувається різке зменшення маси (рис. 3), а після цього процес уповільнюється.

Установлено, що на початковій стадії ізотермічного старіння відбувається різке зменшення маси (рис. 3), а після цього процес уповільнюється.

Первинна втрата маси (Δm) пов'язана з вилітанням низькомолекулярних речовин, і її значення на цьому ділянці корелюють з виходом золя-фракції. На більш глибоких стадіях втрата маси в основному пов'язана з випаровуванням низькомолекулярних продуктів термоокислювальної деструкції. Методом термогравиметрії визначено, що

немодифицированный и гибридные полимеры теряют 10% своей массы после 25 ч. выдержки при 180°C. Введение 0,5 масс.% SiO₂ увеличивает время жизни (τ_{20}) эпокси-кремнеземных гибридов от 70 до 95 часов, а дальнейшее увеличение содержания SiO₂ от 1 до 2,5 масс.% — от 70 до 75 часов. Как видно из таблицы 4, введение в эпоксидный полимер 0,5–1 масс.% неорганической составляющей способствует незначительному уменьшению максимальной скорости термической деградации пленочных образцов, а дальнейшее увеличение концентрации кремнеземных частиц до 1,5–3 масс.% приводит к ее росту.

Таблица 4. Параметры термостабильности эпоксидных полимеров и гибридных композитов, определенные при изотермическом старении ($T = 180^\circ\text{C}$): τ_{10} , τ_{20} — время достижения 10 и 20%-ной потери массы, W'_{max} — максимальная скорость потери массы

| $w(\text{SiO}_2)$, масс.% | τ_{10} , ч | τ_{20} , ч | W'_{max} , моль·(кг·ч) ⁻¹ |
|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------------------------------------|
| 0 | 25 | 70 | 0,41 |
| 0,5 | 25 | 95 | 0,37 |
| 1 | 25 | 75 | 0,40 |
| 1,5 | 21 | 75 | 0,48 |
| 2 | 20 | 75 | 0,52 |
| 2,5 | 20 | 75 | 0,55 |
| 3 | 20 | 60 | 0,57 |

Выводы

Таким образом, показано, что эпокси-кремнеземные композиты с концентрацией SiO₂ до 1,5 масс.% характеризуются повышенной устойчивостью к термоокислительным процессам. В этом случае проявляется эффект малых добавок, который приводит к снижению максимальной скорости термической деградации и высокотемпературного окисления полимеров. С ростом концентрации SiO₂ до 2–3 масс.% скорость окисления композитов молекулярным кислородом растет, а термостабильность — снижается.

Литература

1. Wetzel B. Epoxy nanocomposites – fracture and toughening mechanisms / B. Wetzel, P. Rosso, F. Hauptert, K. Friedrich // *Engineering Fracture Mechanics*. — 2006 — Vol. 73. — P. 2375–2398.
2. Grath L. Investigation of the thermal, mechanical, and fracture properties of aluminaepoxy composites / L. Grath, R. Parnas, S. King, et al // *Lenhart Polymer*. — 2008. — Vol. 49. — P. 999–1014.
3. Ogoshi T. Organic–inorganic polymer hybrids prepared by the sol-gel method / T. Ogoshi, Y. Chujo // *Composite Interfaces*. — 2005. — V. 11., № 9. — P. 539–546.
4. Tammy L. Metroke. Spectroscopic and corrosion resistance characterization of GLYMO–TEOS Ormosil coatings for aluminum alloy corrosion inhibition / Tammy L. Metroke, Olga Kachurina, Edward T. Knobbe // *Progress in Organic Coatings*. — 2002. — Vol. 44, № 3. — P. 295–305.
5. R. Zandi Zand Synthesis and Characterization of Nanocomposite Hybrid Coatings Based on 3-Glycidoxypropyl-trimethoxysilane and Bisphenol A / R. Zandi Zand, A. Ershad Langroudi, A. Rahimi // *Iranian Polymer Journal*. — 2005. — Vol. 14, № 4. — P. 371–377.
6. R. Zandi Zand Organic–inorganic hybrid coatings for corrosion protection of 1050 aluminum alloy / R. Zandi Zand, A. Ershad Langroudi, A. Rahimi // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2005. — Vol. 31. — P. 1307–1311.
7. Arasa M. A study of the degradation of ester-modified epoxy resins obtained by cationic copolymerization of DGEBA with g-lactones initiated by rare earth triflates / M. Arasa, X. Ramis, J. Salla, et al // *Degradation and Stability*. — 2007. — Vol. 92. — P. 2214–2222.
8. Гриневич Т.В. Катионная полимеризация аллил глицидилового эфира в растворителях разной основности / Т.В. Гриневич, П.А. Беяков, А.А. Соловьянов // *Высокомолекул. соед.* — 2006. — Т. 48, № 3. — С. 550–553.

9. Гриневиц Т.В. Катионная полимеризация эпихлоргидрина в присутствии этилового эфира / Т.В. Гриневиц, Г.В. Коровина, А.А. Соловьянов // Высокомолекул. соед. — 2003. — Т.45, №10. — С. 1779–1781.
10. Гриневиц Т.В. Полимеризация оксиранов под действием $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$ в присутствии гидроксилсодержащих соединений / Т.В. Гриневиц, С.В. Мешков, А.А. Соловьянов // Высокомолекулярные соединения. — 1995. — Т. 37, № 11. — С. 1838–1843.
11. Леонова Н.Г. Устойчивость к термоокислительной деструкции эпокси-кремнеземных гибридных материалов, полученных катионной полимеризацией в присутствии замещенных арилсульфокислот / Н.Г. Леонова, В.М. Михальчук, Л.А. Савенкова, В.А. Белошенко // Вопросы химии и химической технологии. — 2009. — № 1. — С. 48–53.
12. Жильцова С.В. Получение эпокси-кремнеземных композитов, отвержденных изометилтетрагидрофталевым ангидридом / С.В. Жильцова, В.М. Михальчук, Е.М. Петрова и др. // Журнал прикладной химии. — 2007. — Т. 80. — Вып. 3. — С. 479–483.
13. Савенкова Л.А. Получение эпокси-кремнеземных композитов катионной полимеризацией в присутствии сульфокислот / Л.А. Савенкова, В.М. Михальчук, В.И. Рыбаченко и др. // Вопросы химии и хим. технологии. — 2007. — № 1. — С. 117–121.
14. Волнянская Р.И. Полимер-неорганические материалы на основе этоксисиланов и эпоксидных смол / Р.И. Волнянская, Л.А. Манешина, В.М. Михальчук // Вопр. химии и хим. технологии. — 2005. — № 5. — С. 125–129.
15. Жильцова С.В. Влияние молярного соотношения тетраэтоксисилана и глицидоксипропилтриэтоксисилана на свойства эпоксидно-силоксановых композитов ангидридного отверждения / С.В. Жильцова, В.М. Михальчук, В.А. Белошенко, А.В. Кириладш // Журнал прикладной химии. — 2009. — Т. 82, вып. 4. — С. 676–682.
16. Михальчук В.М. Низкотемпературная термическая деструкция эпоксидных полимеров катионной полимеризации / В.М. Михальчук, Т.В. Крюк, А.Н. Николаевский, Т.А. Филиппенко // Украинский химический журнал. — 1996. — Т. 62, вып. 9. — С. 61–65.
17. Михальчук В.М. Торможение термической и термоокислительной деструкции оксидами и солями металлов эпоксидных полимеров, полученных катионной полимеризацией / В.М. Михальчук, Т.В. Крюк, А.Н. Николаевский // Журнал прикладной химии. — 1996. — Т. 69, вып. 6. — С. 1008–1013.
18. Крюк Т.В. Повышение термостабильности эпоксидных полимеров, полученных катионной полимеризацией / Т.В. Крюк, В.М. Михальчук, А.Н. Николаевский // Сб. тр. по технич. химии. — К.: Украинское химическое общество. — 1997. — С. 49–52.

© Леонова Н.Г., Михальчук В.М., Белошенко В.А., 2011

Надійшла до редколегії 20.12.2010 г.

УДК 547.752.

А. А. Афонин*, **А. В. Кибальний***, **Н. С. Семенов**, **В. И. Дуленко*** (ДонНТУ, *ИнФОУ им. Л.М. Литвиненко НАН Украины)

СИНТЕЗ ПЕНТАЦИКЛИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ КАНТИНОНА ЧЕРЕЗ ИНДОЛОПИРИЛИЕВЫЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ

*Кислотно-катализируемым ацилированием 2-(индолил-3)-циклогексанона и 2-(индолил-3)-димедона γ -хлорбутирилхлоридом получены тетрациклические перхлораты 6-(3-хлорпропил)-1,2,3,4-тетрагидробензоиндоло[2,3-с]пирилия и 6-(3-хлорпропил)-1-оксо-3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидробензоиндоло[2,3-с]пирилия, рециклизация которых аммиаком приводит к пентациклическим перхлоратам – производным индоло[3,2-*g*]индолизиния. Рециклизацией перхлоратов 6-(3-хлорпропил)-1,2,3,4-тетрагидробензоиндоло[2,3-с]пирилия и 6-(3-хлорпропил)-1-оксо-3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидробензоиндоло[2,3-с]пирилия первичными аминами*