УДК 620.197.6: 678.043

Т.В. Гуменецький, О.І. Лавренюк, Л.М. Білий
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ВИВЧЕННЯ СТРУКТУРУВАННЯ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНОМ ЕПОКСИАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ МЕТОДОМ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ

© Гуменецький Т.В., Лавренюк О.І., Білий Л.М., 2004

Методом ІЧ-спектроскопії досліджено процеси тверднення модифікованих полівінілпіролідоном (ПВП) епоксиамінних композицій для захисних покриттів. Встановлено, що під час структурування, окрім основної реакції між епоксидною смолою та поліетиленполіаміном, перебігає додаткова полімеризація незв'язаного епоксидіанового олігомеру за іонним механізмом, каталізована ПВП.

The curing processes of the modified of polyvinyl pyrrolidone (PVP) epoxyamine compositions for protective coating were studied by IR-spectroscopy. It is established that besides the main reaction between epoxy resin and polyethylenepolyamine during structuring process occurs also the additional polymerization of uncombined epoxy oligomer according to ionic mechanism catalysed by PVP.

Постановка проблеми. Пошук нових модифікаторів для композицій на основі епоксидних смол з ціллю покращання їх властивостей завжди є актуальною проблемою галузі полімерних захисних покрить, клеїв, герметиків. У попередній роботі [1] нами досліджувався вплив полівінілпіролідону (ПВП) на структурування епоксиамінних композицій та властивості покрить на їх основі. ПВП має високу адгезію до полярних поверхонь і часто використовується як додаток в апретуючих сумішах, клеях, лакофарбових матеріалах і зв'язуючих для виготовлення пластмас з ціллю підвищення насамперед адгезійних характеристик. Окрім того, сьогодні в літературі практично відсутні дані щодо поєднання епоксидної смоли та ПВП в композиціях для захисних покрить, що визначає актуальність та перспективність цієї роботи.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Формування тривимірної структури в композиціях при взаємодії епоксидіанової смоли ЕД-20 і поліетиленполіаміну (ПЕПА) та вплив на цю взаємодію ПВП досліджено за допомогою методу визначення вмісту нерозчинної зшитої фракції в плівках, одержаних на основі такої системи. Було встановлено, що під час структурування епоксиамінної композиції в присутності ПВП, окрім основної реакції, між епоксидними групами ЕД-20 та амінними групами ПЕПА, яка проходить за відомим механізмом, відбувається додаткова взаємодія між залишковими епоксидними групами (іонна полімеризація епоксидіанового олігомеру), каталізована третинним аміном ПВП.

Відомо, що вміст гель-фракції в полімерній композиції характеризує ступінь зв'язування компонентів у єдину тривимірну структуру, однак не дає змогу розкрити механізм процесу взаємодії функціональних груп.

Мета роботи. Метою роботи було вивчення полімеризації епоксидіанового олігомеру, каталізованої ПВП методом ІЧ-спектроскопії, який дає можливість контролювати зміну відомих та появу нових функціональних груп компонентів (ЕД-20 та ПВП) під час їх взаємодії.

Результати досліджень та їх обговорення. ІЧ-спектроскопічний метод досліджень заснований на вимірюванні оптичної густини характеристичних смуг поглинання функціональних груп окремих полімерів чи їх композицій в інфрачервоній області спектра [2].

ІЧ-спектри вихідних речовин і кінетику їх взаємодії знімали на ІЧ-спектрофотометрі "СПЕКОРД М-80" (фірма Карл Цейс, Йена, Німеччина). Спектри прописували в діапазонах: 3100 – 2800 : 1840 – 1540 : 1400 – 1200 $см^{-1}$ з часом інтегрування 10 с в кюветах з вікнами KBr.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Вивчали ІЧ-спектри вихідних компонентів та композицій на їх основі при оптимальному співвідношенні епоксидної смоли та ПВП (97/3 мас.%), визначеному в попередній роботі [1], при якому в композиції спостерігається максимальний ступінь утворення зшитих структур. Спектри композицій знімали після сплавлення компонентів та термообробки композиції при температурі 90 °С упродовж 2–3 годин.

Встановлено, що в спектрі епоксидіанової смоли (рис. 1) смуга поглинання в діапазоні 3450–3500 $см^{-1}$ зумовлена валентними коливаннями ОН-груп, смуга при 1240 $см^{-1}$ – асиметричними валентними коливаннями С-О-С-груп. Також присутні смуги поглинання при 915 та 825 $см^{-1}$, які належать відповідно до симетричних валентних та деформаційних коливань епоксидних груп, і смуги при 1605 та 1505 $см^{-1}$, характерні для валентних коливань зв'язків С-С в бензольному кільці. Отримані результати збігаються з даними інших дослідників [3].

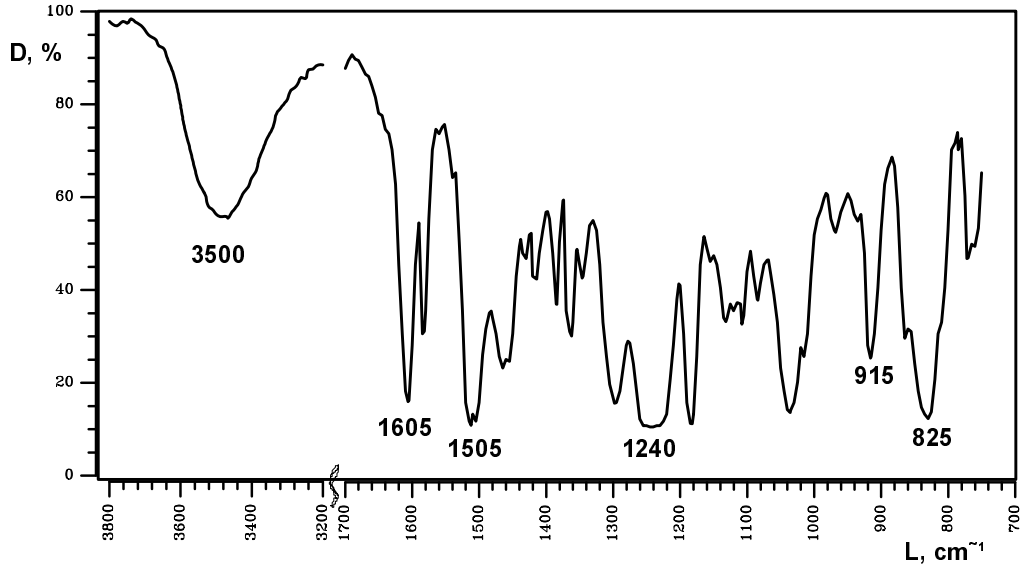

Рис. 1. ІЧ-спектр епоксидіанового олігомера

Для ПВП (рис. 2) ми визначали лише характеристичні смуги поглинання, тому на рисунку обмежилися спектром коливань в діапазоні 1100–1800 $см^{-1}$. Виявлено смуги поглинання валентних коливань при 1224 $см^{-1}$ та 1292 $см^{-1}$ в групах С-N і валентних коливань С=О- зв'язку при 1658 $см^{-1}$. Смуга при 1465 $см^{-1}$ належить до деформаційних коливань активних метиленових зв'язків в групі CH_2-CO. Також присутні смуги поглинання при 1316 та 1420 $см^{-1}$ характерні для обертових та ножничних коливань в групах CH_2 [4]. Такі ж смуги поглинань були виявлені для ПВП у роботах інших авторів [4, 5], що свідчить про достовірність отриманих результатів.

На рис. 3 подано ІЧ спектри для композиції на основі ЕД-20 та ПВП до та після термообробки. Як бачимо, спектри майже ідентичні і містять смуги поглинання характерні як для функціональних груп ЕД-20, так і ПВП. Зокрема стосовно ПВП виявлені спектри валентних коливань С-N-груп при 1108 та 1182 $см^{-1}$, деформаційних коливань N-H- груп при 1500–1515 та 1582 $см^{-1}$, симетричних деформаційних CH_2-зв'язків в групах CO-CH_2 при 1362 та 1456 $см^{-1}$, валентних коливань С-N-груп при 1296 $см^{-1}$, а щодо ЕД-20 – асиметричні валентні коливання груп С-О-С при 1226–1256 $см^{-1}$, коливання бензольного кільця при 1606 $см^{-1}$.

Але для термообробленої композиції появляються додаткові смуги поглинання при 1132 та 1668 $см^{-1}$, які належать до асиметричних валентних коливань С-О-С-груп, характерних для ефірів, та коливань $C-N^{+}$-H-груп, відповідно. Отже, після витримки при підвищених температурах відбувається полімеризація епоксидіанової смоли під впливом третинного аміну полівініл-піролідону, про що свідчить поява складноефірних зв'язків. Це підтверджує запропонований в попередній роботі механізм додаткової полімеризації ЕД-20, каталізований ПВП.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

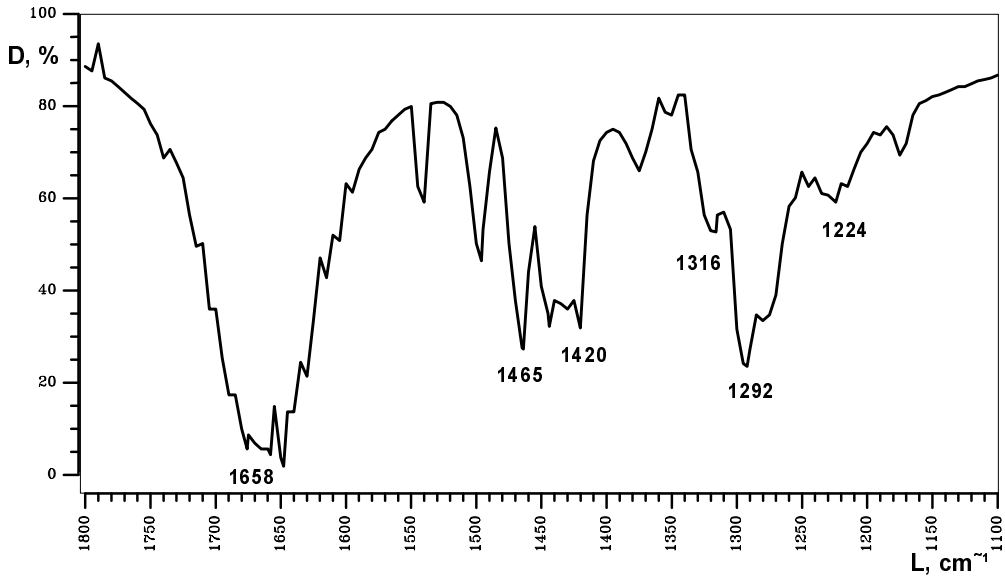

Рис. 2. ІЧ-спектр полівінілпіролідону

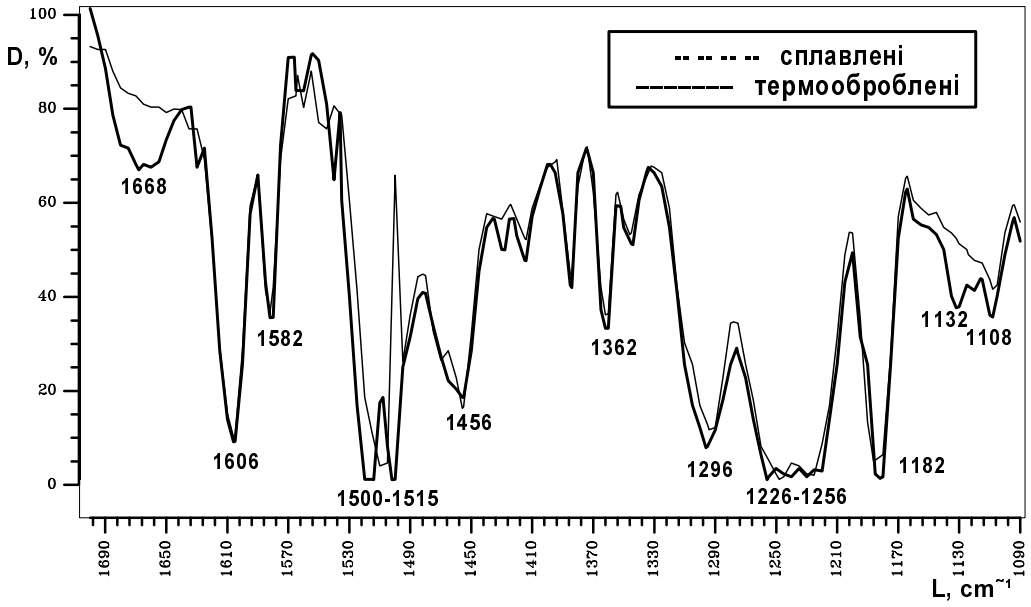

Рис. 3. ІЧ-спектри композицій на основі ЕД-20 та ПВП

Висновок. Отже, враховуючи аналіз отриманих результатів підтверджено зроблене в попередній роботі [1] припущення щодо каталітичного механізму впливу ПВП на структурування епоксиамінних композицій, зокрема на додаткову взаємодію непрореагованих епоксидних та гідроксильних груп ЕД-20.

1. Гуменецький Т.В., Лавренюк О.І., Молчан О.В. та ін. Вплив полівінілпіролідону на структурування епоксиамінних композицій // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2002. – № 447. – С. 71–73. 2. Смит А. Прикладная ИК – спектроскопия: Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 327 с. 3. Нечитайло Л.Г., Резникова М.З., Шологон И.М. и др. ИК-спектроскопия эпоксидных смол. Обзор инф. Сер. Реакционноспособные олигомеры и полимерные материалы на их основе. – М.: НИИТЭХИМ, 1988. – 65 с. 4. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высш. школа, 1971. – 264 с. 5. Oster G., Immergut E. H. // J. Am. Chem. Soc. – 1954. – 76, 15. – P. 139.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua