

УДК 541.49 541.64

С. Н. Савин¹, Т. В. Ложичевская², Е. А. Чебаненко¹, Е. Э. Марцинко¹,
И. И. Сейфуллина¹

¹Одесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

²Одесский национальный медицинский университет, кафедра фармацевтической
химии, Валиховский пер., 2, Одесса, 65082, Украина

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРБОРАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИСЦИТРАТА ОЛОВА (IV)

Изучены процессы поликонденсации борной кислоты с этиленгликолем и глицерином в присутствии малеинового ангидрида, определены характеристики полученных олигомеров, их скорость сополимеризации с триэтиленгликольдиметакрилатом. Предложены способы получения высокодисперсного SnO_2 путём щелочного гидролиза ряда прекурсоров в среде водного раствора олигоэтиленгликольмалеинатбората и определены характеристики SnO_2 -содержащих полимерных композитов.

Ключевые слова: оксид олова, поликонденсация, бор, олигомеры.

Для защиты поверхности в условиях высокой влажности от плесени используют лакокрасочные покрытия (ЛКП) с фунгицидными добавками. Наибольшую биоцидность проявляют органические соединения мышьяка и ртути, но их применение ограничено из-за высокой токсичности [1-2]. Наиболее безопасными для человека и при этом проявляющими высокие фунгицидные свойства являются оксиды олова (IV) и меди (I), но для достижения заметного эффекта требуется вводить такие оксиды в больших количествах, до 55% масс., как основной компонент пигмента краски [3]. Использование SnO_2 в отличие от Cu_2O позволяет расширить цветовой спектр ЛКП от белого до тёмных оттенков любых цветов.

В научной литературе также представлены результаты исследований по созданию необходимых для ЛКП экологически безопасных, обладающих фунгицидными свойствами полимерных смол путём введения в их состав фрагментов борной кислоты. Описаны свойства ЛКП на основе эфиров борной кислоты с эпоксидными спиртами разных типов [4-5]. Но из-за высокой стоимости эпоксидные красители используются только для получения специальных покрытий, а для алкидных красок, занимающих основной объём рынка ЛКП, в качестве полимерной матрицы используют сложные эфиры дикарбоновых кислот с многоатомными спиртами [3].

Предварительные исследования показали, что эфиры борной кислоты с ненасыщенными ангидридами дикарбоновых кислот не только обладают всеми требуемыми характеристиками для основы ЛКМ (высокая вязкость, способность к полимеризации в тонких плёнках под действием кислорода воздуха, сополимеризация с виниловыми мономерами в присутствии инициаторов, удовлетворительные значения температуры и времени синтеза), но также могут в любых соотношениях растворяться в воде, не подвергаясь гидролизу. Исходя из этого, водные растворы ненасыщенных полиэфиров в качестве среды формирования частиц SnO_2 с одной стороны обеспечат высокую дисперсность наполнителя за счёт подавления

роста кристаллов в вязкой среде, а с другой – аппретируют поверхность частиц. Это снизит толщину граничного слоя в композите, и, следовательно, улучшит его эксплуатационные характеристики [6-7].

Таким образом, целью данной работы была разработка способа получения ЛКП на основе полиэфиров борной кислоты, наполненной высокодисперсным оксидом олова (IV).

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

- провести этерификацию борной кислоты с этиленгликолем и глицерином в присутствии малеинового ангидрида и определить характеристики полученных олигомеров;
- изучить способность к сополимеризации выбранных для последующих исследований полиэфирных смол;
- разработать способ получения SnO_2 в среде борного олигомера и получить наполненные полимерные композиционные материалы (ПКМ);
- определить характеристики SnO_2 -содержащих композитов и предложить наиболее эффективную систему для промышленного применения.

Результаты такого исследования будут способствовать решению проблемы замены высокотоксичных ртуть- и мышьяксодержащих на фунгицидные и при этом экологически безопасные ЛКП.

Материалы и методы исследования

В качестве основных реагентов использовали малеиновый ангидрид (МА), фталевый ангидрид (ФА) и борную кислоту (БК) классификации ч.д.а. с предварительной сушкой при 90°C в воздушном термостате до постоянной массы. Этиленгликоль (ЭГ) и глицерин (ГЦ) классификации ч.д.а. использовали без дополнительной очистки и дегидратации. В качестве дополнительных компонентов применяли пентадециловый спирт (ПДС) и диглицерид олеиновой кислоты (ДГ) классификации ч. Компонентом сополимеризации служил триэтиленгликольдиметакрилат (ТГМ-3) классификации ч., а инициатором – пероксид бензоила (ПБ), который очищали переосаждением этанолом из 15% раствора в хлороформе.

Для получения наполненных высокодисперсным SnO_2 ПКМ использовали в качестве прекурсоров $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и цитратный комплекс олова (ЦКО), полученный нами по методике [8]. В качестве полимерной матрицы ПКМ была выбрана эпоксидная смола ЭД-20, отверждённая полиэтиленполиамином (ПЭПА).

Процесс поликонденсации (ПК) проводили на масляной бане при постоянном перемешивании и периодическом отборе проб с последующим определением кислотного числа смеси по методике [9-10]. Общая масса смеси составляла 90-150 г. Пробу массой 150-200 мг помещали в предварительно взвешенный стеклянный бюкс, определяли массу с точностью до 0,0001 г, растворяли в 10 мл ацетона, затем титровали 0,01 Н раствором КОН в этаноле в присутствии фенолфталеина до устойчивой в течение 30 с розовой окраски. Глубину ПК определяли как отношение значения кислотного числа образца к значению кислотного числа смеси в начале реакции.

Для определения мутности ПКМ отверждали в тefлоновой кювете диаметром 22 мм и высотой 4 мм. После отверждения вырезали образцы в форме дисков диаметром 20 мм и толщиной 2 мм, после чего торцевые поверхности шлифовали

и полировали, толщину измеряли микрометром с точностью до 0,05 мм. Образец помещали в камеру нефелометра (полифотометра) Labor 5311 (Венгрия). Для компенсации собственной оптической полосы пропускания образцов использовали набор светофильтров.

Мутность определяли как $\chi = \frac{1}{l} \cdot h \cdot \frac{I}{I_0}$, где l – толщина образца, м; $\frac{I}{I_0}$ – отношение интенсивности выходящего света к входящему.

Для оценки размера частиц наполнителя использовали световой микроскоп с разрешением ± 1 мкм.

Для определения твердости (В) по Бринеллю (ГОСТ 9012-59) использовали твердометр с титановым наконечником, с точностью измерения глубины погружения 0,005 мм при нагрузке 100 Н.

Результаты и их обсуждение

Поликонденсацию проводили при 175°C в системах с различным молярным соотношением компонентов: БК : МА : ЭГ = 1:1:2.2 (ПГМБ); БК : МА : ГЦ = 1:1:1.5 (ПГЦМБ); БК : МА : ПДС : ЭГ = 1:1:1:2.2 (ПГПМБ); БК : МА : ДГ : ЭГ = 1:1:1:1.2 (ПГМДГБ).

Во всех случаях избыток многоатомного спирта составлял 10% по отношению к стехиометрическому, как рекомендуется в методиках, описанных в литературе [9-10]. Кинетические кривые ПК, полученные в указанных выше системах, представлены на рис. 1.

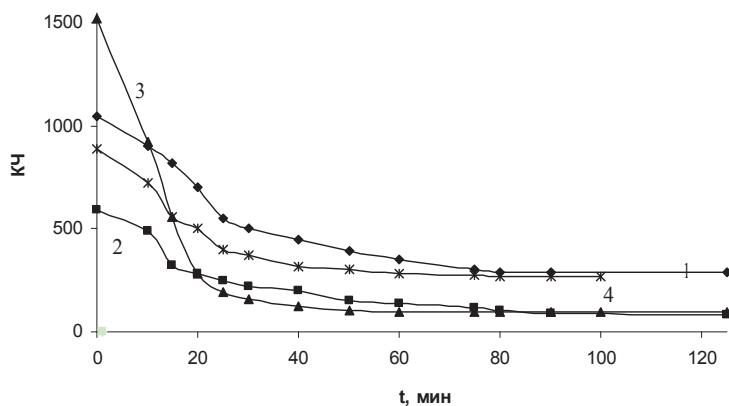


Рис. 1. Зависимость кислотного числа от времени (t, мин):
1-ПГМБ, 2- ПГПМБ, 3- ПГЦМБ, 4- ПГМДГБ (температура 175°C).

Как видно из рис. 1 (кривая 4) наибольшая скорость и степень поликонденсации наблюдается у олигомера полученного из системы БК:МА:ГЦ = 1:1:1.5 (ПГЦМБ).

Также была изучена зависимость максимальной глубины поликонденсации (S, %) от температуры в интервале от 150 до 250°C при достижении минимального значения КЧ (рис. 2).

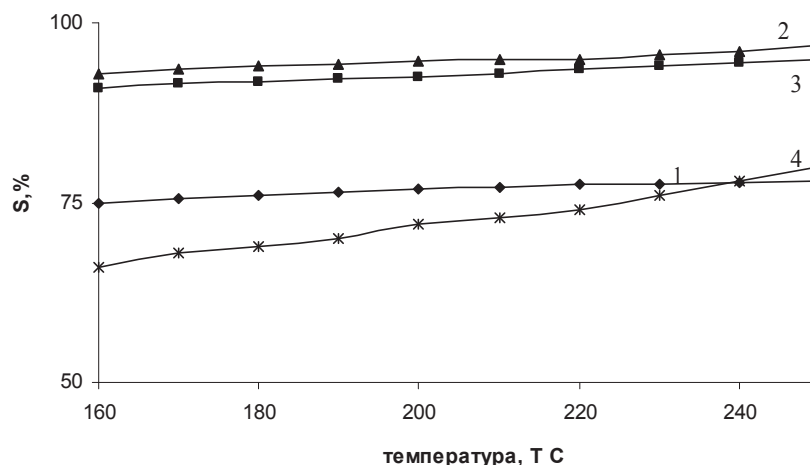
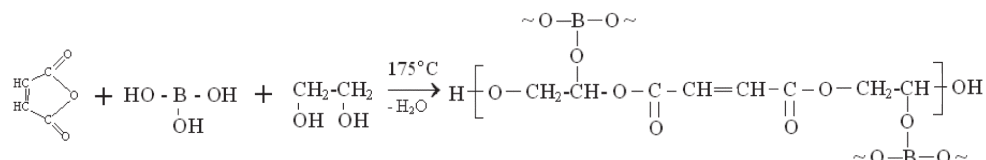


Рис. 2. Зависимость глубины поликонденсации от температуры при достижении минимального значения КЧ: 1 – ПГМБ, 2 – ПГПМБ, 3 – ПГЦМБ, 4 – ПГМДГБ.

Как видно из рис. 2 наибольшая глубина ПК наблюдается у ПГЦМБ и ПГПМБ. Хорошая растворимость в воде наблюдается только у ПГМБ и ПГЦМБ, при этом вязкость ПГЦМБ наибольшая из всех полученных НПС, но в отличие от ПГМБ, ПГЦМБ не растворим в органических растворителях и виниловых мономерах, поэтому для дальнейших исследований был выбран ПГМБ. Процесс ПК при получении ПГМБ может быть описан следующим уравнением:



Характеристики полученных НПС приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика сополимеров						
№	Олигоэфир	М, г/моль	цвет	вязкость	растворимость	
					вода	ацетон
1	ПГМБ	>5000	жёлто-зелёный	высокая	+	+
2	ПГЦМБ	>5000	зеленоватый	высокая	+	-
3	ПГМДГБ	750	жёлтый	средняя	-	+
4	ПГПМБ	1250	жёлтый	средняя	-	+

Выбранный ПГМБ обладает способностью к радикальной сополимеризации за счёт ненасыщенных малеиновых групп, но наличие остаточных карбоксильных групп снижает его термодинамическую совместимость с малополярными виниловыми мономерами, таких как стирол, метилметакрилат, бутилметакрилат и др. В более полярных диакрилатах процесс растворения идёт медленно в течение нескольких суток, но компоненты смешиваются в любых соотношениях, поэтому для получения сополимеров был выбран ТГМ-3. Сополимеризацию ПГМБ с ТГМ-3 проводили в массовом соотношении 1:1 при 60°C в присутствии 0,02 моль/л ПБ.

Для сравнения также были определены скорости сополимеризации полиглицольмалеинатфталата с мольным соотношением МА:ФА:ЭГ 1:1:2,2 (ПГМФ) с ТГМ-3. Полученные данные представлены на рис. 3.

На начальных стадиях наблюдается прямая зависимость изменения глубины сополимеризации от времени, то есть процесс подчиняется основному уравнению радикальной полимеризации [11].

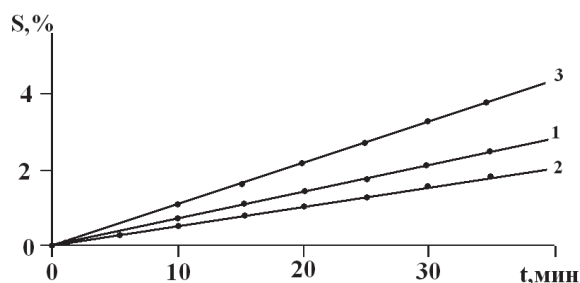


Рис. 3. Сополимеризация олигоэфиров с ТГМ-3. 1) ТГМ-3; 2) ПГМФ + 50% ТГМ-3; 3) ПГМБ + 50% ТГМ-3. Инициатор 0,02 М ПБ; температура T = 60°C.

Как видно из рис. 3 наибольшая скорость сополимеризации наблюдается у системы ПГМБ-ТГМ-3, что можно объяснить увеличением реакционной способности за счёт снижения константы обрыва радикальной полимеризации при увеличении вязкости системы.

Для получения наполненных высокодисперсным SnO_2 ПКМ использовали в качестве прекурсоров водные растворы $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и ЦКО.

Разложение прекурсоров проводили путём щелочного гидролиза в 50% водном растворе ПГМБ. Процесс можно представить следующими уравнениями реакций:



Гидролиз цитратного комплекса олова (ЦКО) проводили при 60°C. Повышенную стойкость комплекса можно объяснить влиянием дополнительных координационных связей металла с карбоксильной группой лимонной кислоты.

При использовании ЦКО осадок образовывается в течение 15-20 мин, в то время как при добавлении аммиака в раствор тетраоксида олова осадок образуется сразу. ЦКО более предпочтителен в качестве прекурсора, так как полученный осадок сохраняет белый цвет в процессе сополимеризации ПГМБ с ТГМ-3; при использовании SnO_2 , полученного из SnCl_4 , композиты имеют светло-оранжевую окраску. Такие физико-механические характеристики как твёрдость, плотность и

мутность у наполненных композитов не изменяются при замене одного наполнителя другим.

Полученный осадок промывали и отфильтровывали на фильтре Шотта, затем добавляли 50 % раствор ТГМ-3 в ПГМБ и удаляли остаток воды под вакуумом при 80 °С. Затем растворяли инициатор (ПБ) и отверждали при 60 °С.

Были определены характеристики полученных композитов и показано, что использование предложенной методики позволяет получить материалы с высоким значением мутности. Для сравнения твёрдости и мутности в качестве полимерной матрицы также использовали эпоксидную смолу ЭД-20, отверждённую ПЭПА (табл. 2).

Таблица 2

Свойства ПКМ

Композит		плотность, г/см ³	Твёрдость В, Н/м	мутность, χ, м ⁻¹
система для получения полимерной матрицы	наполнитель			
метилметакрилат	-	1,12	11,2	< 10
ПГМБ + 50% ТГМ-3	-	1,24	8,2	750
ПГМБ + 50% ТГМ-3	5% SnO ₂	1,09	4,7	>10000
ЭД-20 + 15% ПЭПА	-	1,15	12,5	350
ЭД-20 + 15% ПЭПА	5% SnO ₂	1,22	5,8	>10000

Как видно из табл. 2. полученный из ЦКО оксид олова имеет высокую способность к светорассеиванию: при содержании 5% масс мутность композитов возрастает на несколько порядков. Как в случае использования в качестве полимерной матрицы акрилового сополимера, так и эпоксиды, плотность ПКМ не снижается по сравнению с ненаполненными образцами, следовательно, данный наполнитель не снижает степень отверждения полимера. Твёрдость наполненных образцов несколько ниже, по сравнению с ненаполненными, что согласуется с литературными данными о влиянии граничных слоёв на свойства наполненных композитов [6, 7].

Таким образом, предложенный способ получения полимерных композиционных материалов, наполненных высокодисперсным SnO₂, может быть использован как для создания окрашенных плёнок, так и для формирования блочных изделий, таких как панели, основания, мебельная фурнитура и др.

Литература

1. Ильичев В. Д., Бочаров Б. В., Горленко М. В. Экологические основы защиты от биоповреждений. – М.: Наука, 1985. – 264 с.
2. Валиуллина В. А., Гаврилов В. И. Мышьякоорганические биоциды //Вестник КГТУ.- 1998.- №1.- С. 28-38.
3. Лакокрасочные материалы и покрытия. Теория и практика / Под ред. Р. Ламбурна. – СПб., 1991. – 512 с.
4. Грачик В. И., Буканова Н. Н., Смоляков А. В., Лукашик А. Н. Эфиры борной кислоты: фунгицидные присадки и термостабилизаторы эластомеров на основе силоксанового каучука // ЖПХ. – 2001. – Т. 74., Вып. 1. – С. 147-150.
5. Ленский М. А. Полиэфиры и полиметилэфиры борной кислоты – синтез, структура, свойства и применение //Дис. на соиск. ст. к.х.м., Бийск, 2007 г.- 131с.

6. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров.- М.: Химия, 1991.- 261 с.
7. Бунаков В. А. Армированные пластики.- М.: МАИ, 1997.- 404 с.
8. Сейфуллина И.И., Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э. и др. Синтез, термолит и структура бис(цитрато)станнатов (IV) двухвалентных s- (Mg) и d- (Mn, Co, Ni, Cu, Zn) металлов // Тез. докл. XXV Междун. Чугаевской конф. по орг. химии. – Суздаль, 2011. – С.129.
9. Григорьев А. П., Федотова О. Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. – М.: Высшая школа, 1986. – 495 с.
10. Чебаненко А. А., Марцинко Е. Э., Сейфуллина И. И. Савин С. Н., Ложичевская Т. В. Активация процессов получения полигликольмалеинатфталата соединениями титана, олова и германия с гидроксокарбоновыми кислотами // Вісник ОНУ.- 2010.-Т. 15, №2. – С. 5-14.
11. Иванчев С. С. Радикальная полимеризация.- М.: Химия, 1985.- 280 с.

Стаття надійшла до редакції 13.09.12

**С. М. Савін¹, Т. В. Ложичевська², О. А. Чебаненко¹, О. Е. Марцинко¹,
І. І. Сейфулліна¹**

¹Одеський національний університет, кафедра загальної хімії та полімерів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

²Одеський національний медичний університет, кафедра фармацевтичної хімії,
Валіховський пр., 2, Одеса, 65082, Україна

ОТРИМАННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЕСТЕРБОРАТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ БІСЦИТРАТУ ОЛОВА(IV)

Резюме

Вивчено процеси поліконденсації борної кислоти з етиленгліколем та гліцерином у присутності малеїнового ангідриду, визначено характеристики одержаних олігомерів, їх швидкість кополімеризації з триетиленглікольдіметакрилатом. Запропоновано способи одержання високодисперсного SnO₂ шляхом лужного гідролізу низки прекурсорів у водному розчині олігоетиленглікольмалеїнатборату і визначено характеристики полімерних композитів, які містять SnO₂.

Ключові слова: оксид олова, поліконденсація, бор, олігомери.

**S. N. Savin¹, T. V. Logichevskaya², E. A. Chebanenko¹, E. E. Martsinko¹,
I. I. Seifullina¹**

¹ Odessa I.I. Mechnikov National University, department of general chemistry and polymers, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

² Odessa National Medical University, department of pharmaceutical chemistry, Valihovsky lane. 2, Odessa, 65082, Ukraine

FORMATION POLYMER COMPOSITES ON BASIS OF POLIEFIRBORATOV WITH THE USE OF TIN (IV) BISCITRATE

Summary

The processes of polycondensation of boric acid with ethyleneglycol and glycerin in presence a maleinic anhydride are studied. Descriptions of the got oligomers, their speed of copolymerization, are certain with triethylenglycoldimethacrylate. The methods of receipt of hightdispersed SnO₂ are offered by the alkaline hydrolysis of row of prekursors in the environment of water solution of oligoethylenglycolmaleinatborate was determinated.

Keywords: polycondensation, boron, tin oxide, oligomers.