

УДК 66.095.39:[547.717(54-127) + 547.861.3]:543.555.4

Konstantyn E. Varlan\*, Daria V. Serdyuk  
*Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72, Gagarin Ave.,  
Dnipropetrovsk 49010, Ukraine*

## **CROSSLINKING IN THE DIGLYCIDYL ETHER OLIGOEPICHLORHYDRIN-PIPERAZINE**

Костянтин Є. Варлан, Дар'я В. Сердюк  
*Дніпропетровський національний університет імені Олеса Гончара, пр. Гагаріна, 72,  
Дніпропетровськ 49010, Україна*

## **СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ ДИГЛЦИДИЛОВИЙ ЕФІР ОЛІГОЕПІХЛОРГІДРИНУ – ПІПЕРАЗИН**

Константин Е. Варлан, Дарья В. Сердюк  
*Днепрпетровский национальный университет имени Олеса Гончара, пр. Гагарина, 72,  
Днепрпетровск 49010, Украина*

## **СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ДИГЛИЦИДИЛОВЫЙ ЭФИР ОЛИГОЭПИХЛОРГИДРИНА – ПИПЕРАЗИН**

С целью получения пленочного анионообменного материала на основе пиперазина и глицидилового эфира олигоэпихлоргидрина исследованы модельные системы: эпихлоргидрин – пиперидин, эпихлоргидрин – пиперазин, глицидиловый эфир олигоэтиленгликоля – пиперазин. Показана возможность регулирования вклада основных реакций на начальной стадии структурообразования, а также свойств материала. С учетом найденных закономерностей получены эластичные пленочные материалы, набухающие в полярных растворителях и обладающие ионообменными свойствами.

*Ключевые слова:* пленочный анионообменный материал; диглицидиловый эфир; пиперазин.

**Введение.** Среди синтетических материалов особое место занимают ионогенные полимеры – иониты. Интерес к ним обусловлен разнообразием практического применения. В последнее время к традиционным областям использования ионитов, таким как водоподготовка, гидрометаллургия [1–2], добавилась так называемая «малая энергетика». Благодаря наличию у ионогенных полимеров различных форм проводимости они используются в производстве компактных электрохимических устройств. Среди перспективных полимерных материалов для этой области выделяют сшитые интерполимерные аммониевые комплексы, полученные на основе поливинилпиридина и полиэпихлоргидрина [3], у которых четвертичные пиридиновые группы в узлах сшивки обуславливают комплекс ценных свойств.

Ранее была показана возможность синтеза аналогичных полимерных продуктов путем реакции олигоэпихлоргидринового диэпоксида и аминопиридина [4]. Однако полученный таким путем материал имеет существенный недостаток – хрупкость, что ограничивает возможные области его применения, например в качестве мембран. Для выяснения возможности и условий получения эластичных сетчатых ионогенных материалов с четвертичными аммониевыми группами исследован процесс взаимодействия диглицидилового эфира олигоэпихлоргидрина и алициклического вторичного диамина – пиперазина. Изначально предполагалось,

\* Corresponding author: Tel.: +380567608429; fax: +380563749841; e-mail address: Konstvarlan@rambler.ru

что указанный процесс будет условно состоять из двух стадий. Первая стадия – удлинение олигомерной цепи путем раскрытия концевых оксирановых циклов вторичными аминогруппами пиперазина, и образованием цепных макромолекул с чередующейся последовательностью третичных атомов азота и боковых хлорметильных групп. Вторая стадия – образование сетчатой структуры за счет алкилирования третичных атомов азота в цепи боковыми хлорметильными группами. При этом первая стадия может осложняться реакцией алкилирования вторичных и третичных аминогрупп с образованием разветвленных структур. Для количественной оценки вклада указанных реакций и выяснения возможности его регулирования предварительно исследованы модельные системы.

**Экспериментальная часть.** В качестве модельных систем использовались этанольные растворы смесей: эпихлоргидрин – пиперидин, эпихлоргидрин – пиперазин, глицидиловый эфир олигоэтиленгликоля (ГЭГ) – пиперазин и глицидиловый эфир олигоэпихлоргидрина (ГХГ) – пиперазин с эквивалентным соотношением эпоксидных и аминогрупп.

Начальная концентрация реагентов составляла 0,14 экв/л. Реакционные смеси термостатировались при  $22 \pm 0.1^\circ\text{C}$  и  $50 \pm 0.1^\circ\text{C}$ . Текущая концентрация эпоксидных и аминогрупп в указанных системах контролировалась потенциометрическим методом в соответствии с [4].

Изменение содержания золь-фракции в отверждаемом материале определялось экстракцией водой в статических условиях. Эквивалентные количества пиперазина и ГХГ растворялись в соответствующем растворителе из расчета 1 г смеси пиперазин – ГХГ на 1 мл растворителя. Вязкий раствор поливали на горизонтальную подложку таким образом, чтобы получить отвержденный слой толщиной  $0.2 \pm 0.05$  мм, и термостатировали при  $110^\circ\text{C}$ . Каждый час отбирали образцы массой 1 г, измельчали, помещали в 50 мл дистиллированной воды и выдерживали при комнатной температуре в течение 3-х суток, периодически встряхивая пробу. Остатки образца сушили при  $110^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Основность золь-фракции определяли потенциометрическим титрованием водного экстракта.

Пленочные материалы получали поливом растворов эквивалентных смесей пиперазин – ГХГ на подложку, выдержкой слоев при комнатной температуре в течение суток и последующего термостатирования по заданному температурно-временному режиму.

Для определения равновесного набухания пленочный образец в форме квадрата с длиной стороны 20 мм сушили при  $105^\circ\text{C}$  до постоянной массы, помещали в соответствующий растворитель и выдерживали сутки при комнатной температуре. После извлечения образца и удаления остатков влаги фильтровальной бумагой взвешивание повторяли. За величину равновесного набухания принимали относительный прирост массы, выраженный в процентах.

Для определения статической обменной емкости слабоосновных групп ( $\text{COE}_{\text{сл}}$ ) аналитическую навеску предварительно измельченного и высушенного образца в количестве около 0.5 г помещали в точно 50 мл 0.1 N HCl, выдерживали сутки в обычных условиях, и титровали аликвоту 0.1 N NaOH. Для определения общей статической обменной емкости ( $\text{COE}_{\text{об}}$ ) измельченный и набухший в воде образец предварительно обрабатывали не менее 5 раз 50 мл 6%-го водного раствора NaOH для перевода аммониевых групп в OH-форму, после чего отмывали дистиллированной водой до нейтральной среды. Затем выполняли все операции в соответствии с методикой определения  $\text{COE}_{\text{сл}}$ .

Прочность при разрыве  $\sigma_p$  и относительное удлинение при разрыве  $\varepsilon_p$  пленок определяли в соответствии с ГОСТ 14236-81 на машине для испытания прочности FP-10 при скорости раздвижения зажимов  $100 \pm 10$  мм/мин. Образцы имели форму прямоугольников длиной 150 мм и шириной 15 мм.

**Результаты и их обсуждение.** Результаты потенциометрических исследований процессов взаимодействия эпихлоргидрина с пиперидином и пиперазином указывает на преобладание в обоих случаях вклада реакций раскрытия эпоксидных циклов по сравнению с реакциями алкилирования аминов хлорметильными группами (рис. 1).

Вместе с тем, в различной степени процессы осложнены реакциями алкилирования с образованием третичных и четвертичных аммониевых структур. Особенно это характерно для системы с пиперидином, для которой количества аминофункций, находимых обратным и прямым титрованием, отличаются более чем в два раза (соответственно 94 и 43 % от начального количества аминофункций). Разность этих значений указывает, по сути, на долю вторичных аминогрупп, превращенных в третичные аммониевые в результате взаимодействия с хлорметильными группами эпихлоргидрина. В конце эксперимента их количество существенно превышает количество нераскрытых эпоксидных циклов. Данное обстоятельство позволяет предположить, что в исследуемой смеси конверсия эпоксидных групп происходит не только путем их раскрытия вторичными аминогруппами, но и по механизму анионной полимеризации, катализируемой аммониевыми основаниями. В смеси эпихлоргидрин – пиперазин вклад реакции алкилирования с участием хлорметильных групп существенно меньший, чем в системе с пиперидином: остаточное количество аминных функций в конце эксперимента по результатам обратного и прямого титрования составляет 87 и 74% соответственно.

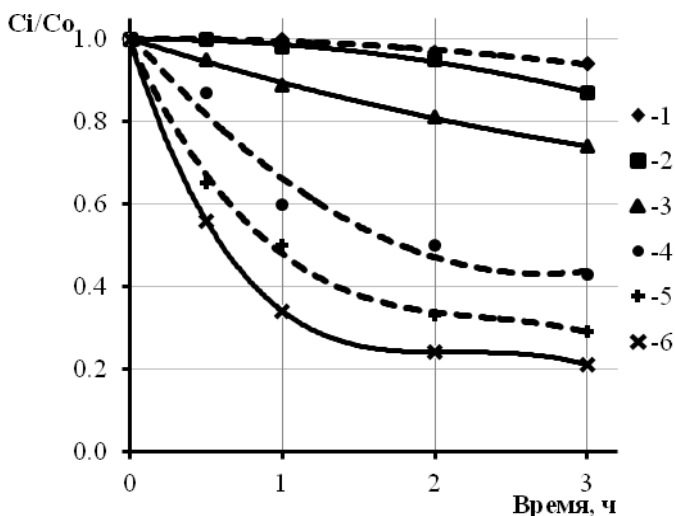


Рис. 1. Изменение концентрации функциональных групп в эквивалентных смесях эпихлоргидрин-пиперидин (1, 4, 5) и эпихлоргидрин-пиперазин (2, 3, 6): эпоксидных (5, 6); аминогрупп по результатам прямого (1, 2) и обратного (3, 4) титрования.  $S_i$ ,  $S_o$  – соответственно текущая и начальная концентрации

Соотношение наблюдаемых степеней превращения в рассмотренных системах симбатно соотношению значений основности аминов. По полученным данным, в условиях эксперимента показатели диссоциации имеют значения:

пиперидина –  $pK_a$  9.25, пиперазина –  $pK_{a1}$  4.85;  $pK_{a2}$  8.65. На конверсію епоксидних груп в сумі пиперазин – епихлоргидрин можуть також оказувати каталітичне дієвство третичні аммонієві, а також четвертичні аммонієві групи, об'єднанні в яких можна судити по загальному зниженню кількості титруємих амінофункцій.

Вплив аммонієвих груп на розкриття епоксидних циклів видно при сопоставленні результатів аналізу сумішей пиперазина з ГЭГ і ГХГ (табл. 1).

Як слідує з вищеприведених даних, в реакції пиперазина з ГХГ досягається більш висока ступінь конверсії епоксидних груп, ніж з ГЭГ, при інших рівних умовах. З збільшенням полярності розчинника [4] спостерігається зростання ступенів перетворення епоксидних і аміногруп, а також співвідношення цих ступенів перетворення. Останнє обставина вказує на можливість регулювання окремих стадій процесу структуроутворення в системі ГХГ – пиперазин шляхом підбору розчинника.

О впливі природи розчинника на структуроутворення в суміші ГХГ – пиперазин можна судити по відмінностям залежностей частки і основності золь-фракції від часу (рис. 2).

Таблиця 1

Зміна вмісту функціональних груп в реакційних сумісях

Олигомер	Среда	Температура, °С	Остаточное относительное содержание анализируемых групп через 3 ч, %:	
			эпоксидных	аминогрупп (титруемых)
ГЭГ	этанол	22	58	100
		50	40	100
ГХГ	этанол	22	31	60
		50	4	52
	бутанол	22	70	67
		50	9	57
	толуол-бутанол 4:1	22	85	85
		50	36	68

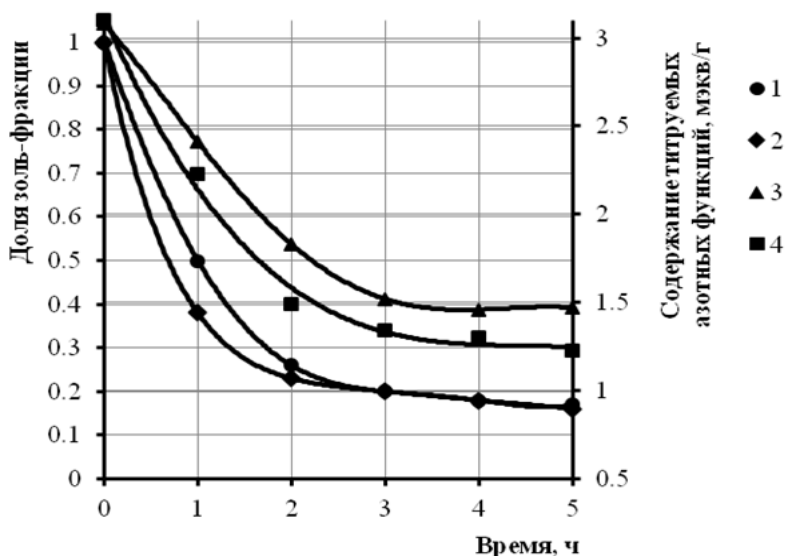


Рис. 2. Зміна частки (1; 2) та вмісту (3; 4) титруємих азотних функцій золь-фракції при структуроутворенні в суміші пиперазин – ГХГ в розчинниках: метилбензол-бутанол (1; 3); бутанол (2; 4)

В более полярном, по сравнению с толуолом, бутаноле наблюдается опережающее снижение доли золь-фракции в начальный период процесса. Из этого следует, что полярность растворителя влияет на структурообразование, в основе которого лежит образование узлов пространственной сетки в виде четвертичных аммониевых групп. Это согласуется с результатами анализа экстрактов образцов на содержание основных групп. Для системы с бутанолом наблюдается опережающее снижение концентрации основных групп в экстракте, которая, фактически, отражает долю некватернизованных аминогрупп в золь-фракции образца. Таким образом, подбором растворителей можно регулировать соотношение вкладов реакций удлинения цепи и сшивки на стадии структурообразования в рассмотренной системе, а, следовательно – регулировать свойства конечного материала.

Возможность регулирования свойств материалов на основе системы ГХГ – пиперазин изменением полярности растворителя подтверждают результаты физико-механических испытаний и исследования набухаемости образцов пленок, полученных из растворов указанных ингредиентов в смеси толуол – бутанол (4:1 об.) и в бутаноле (табл. 2).

Таблица 2

**Свойства пленочных материалов на основе глицидилового эфира олигоэпихлоргидрина и пиперазина**

Растворитель	Равновесное набухание, %			СОЕ <sub>сл</sub> , мэкв/г	СОЕ <sub>об</sub> , мэкв/г	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
	в воде	в этаноле	в ацетоне				
Бутанол	97	41	17	1.23	3.10	8.4	90
Толуол-бутанол	56	53	28	1.45	3.08	22	105

Как следует из вышеприведенных данных, система пиперазин – ГХГ имеет хорошую пленкообразующую способность. Причем в растворителе с меньшей полярностью получены более эластичные и прочные образцы. По-видимому, это зависит от соотношения скоростей реакций удлинения цепи и образования узлов пространственной сетки, влияющего на регулярность пространственной структуры и полноту релаксации внутренних напряжений. Соотношение значений СОЕ согласуется с соотношением значений равновесного набухания в воде и органических растворителях.

**Выводы.** Таким образом, показано, что структурирование в смеси пиперазин – глицидиловый эфир олигоэпихлоргидрина происходит в результате протекания реакций удлинения цепи с раскрытием эпоксидных циклов и кватернизации третичных азотов в цепи боковыми хлорметильными группами. Процесс может осложняться реакциями алкилирования вторичных азотов пиперазина с образованием разветвленных структур. Изменением полярности среды можно регулировать вклад указанных реакций на начальных стадиях формирования пространственной структуры, и тем самым регулировать свойства. Рассмотренная система обладает пленкообразующими свойствами. Полученный пленочный материал обладает приемлемой механической прочностью и эластичностью, набухаемостью в воде и органических растворителях, а также ионообменными свойствами, что указывает на возможность его практического применения.

**Библиографические ссылки**

1. Зубакова Л. Б. Синтетические ионообменные материалы / Л. Б. Зубакова, А. С. Тевлина, А. Б. Даванков. – М.: Химия, 1978. – 184 с.
2. Лебедев К. Б. Иониты в цветной металлургии / К. Б. Лебедев, Е. И. Казанцев, В. И. Романов и др. – М.: Металлургия, 1975. – 352 с.

3. Черваков О.В. Влияние структурных особенностей на ионную проводимость шитых интерполимерных комплексов. / О. В. Черваков, Ю. П. Гомза, М. В. Андриянова и др. // Полимерный журнал. – 2009. – №1. – С. 37–45.

4. Варлан К. Е. Взаимодействие некоторых аминопиридинов с эпоксицианированным олигоэпихлоргидрином / К. Е. Варлан, Е. Ю. Нестерова, Д. В. Сердюк и др. // Вопр. химии и химич. технологии. – 2012. – № 4. – С. 35–39.

5. Молодцова Е. Д. Критерии выбора растворителей полимеров (обзор) / Е. Д. Молодцова // Пластические массы. – 1991. – №8. – с. 47–51.

З метою одержання плівкового аніонообмінного матеріалу на основі піперазину і гліцидилового ефіру олигоепіхлоргідрину досліджені модельні системи: епіхлоргідрин – піперидин, епіхлоргідрин – піперазин, гліцидиловий ефір олигоетиленгліколю – піперазин. Показана можливість регулювання внеску основних реакцій на початковій стадії структуроутворення, а також властивостей матеріалу. З урахуванням знайдених закономірностей отримані еластичні плівкові матеріали, які набрякають у полярних розчинниках і мають іонообмінні властивості.

*Ключові слова:* плівковий аніонообмінний матеріал; дигліцидиловий ефір; піперазин.

The possibility of acquiring film material from a mixture of oligoepichlorhydrin diglycidyl ether and piperazine discussed. The process involves elongation of the chain by means of reaction of the oligomer terminal oxyran cycles with piperazine aminogroups, and the subsequent formation of crosslinked by tertiary amine along the chains alkylation whis chloromethyl dand groups of macromolecules. With this purpose, the model system investigated: epichlorohydrin–piperidine, epichlorohydrin–piperazine, oligoethylenglikol glicidyl ether–piperazine. The possibility of regulating the contributions of reactions of epoxy group and alkylation on crosslinking primary stage is disclosed, as well as material properties. Taking into account the found regularities receive elastic film structured materials with quaternary nitrogen atoms in the nodes. The ratio of tertiary and quaternary structure of nitrogen depends on the process conditions. Films swell in polar solvents and has ion-exchange properties.

*Keywords:* anionexchanged film material; diglycidyl ether; piperazine.

## References

1. Zubakova, L. B., Tevlina, A. S., Davankov A. B. Sintetycheskie ionoobmennyy materialui, Moscow: Khimiya, 1978, 184 p.

2. Lebedev, K. B., Kazantchev, E. I., Romanov, V. I., Pacholkov V. S. Ionityi v tsvetnoy metallurgii, Moscow: Metallurgiya, 1975, 352 p.

3. Chervakov, O. V., Gomza, J. P., Andriyanova M. V., Ryabenco, V. V., Maksyuta, I. M., Shembel', Ye. M., Klepko, V. V. Influence of structural features on the ionic conductivity of crosslinked interpolymer complexes. Polimernyy zhurnal, 2009, no. 1, p. 37-45.

4. Varlan, K. E., Nesterova, E. Yu., Serdyuk, D. V., Salamakha, I. V., Pugachova, A. S. Interaction with some aminopyridines with epoxidized oligoepychlorohydrine. Vopr. khimii i khim. tekhnologii, 2012, no. 4, p. 35-39.

5. Molodtchova, E. D. Criteria for selection of solvents polymers (review). Plasticheskie massyi, 1991, no. 8, p. 45-51.

*Надійшла до редакції 23.06.13*