



УДК 678.643

М. М. Братичак, О. П. Івашків, О. Т. Астахова

Хімічне модифікування пероксидної похідної епоксидного олігомеру ЕД-24 1,4-бутандіолом

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. Ю. Керчею)

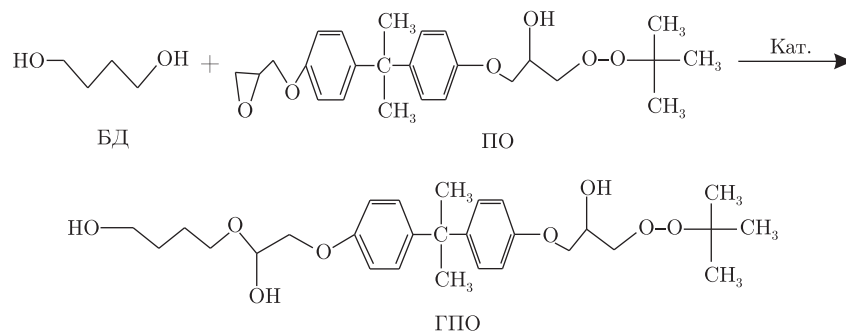
Синтезовано та схарактеризовано реакційноздатний олігомер, який містить у своїй структурі пероксидну групу, а також первинну й вторинні гідроксильні групи, на основі пероксидної похідної епоксидного олігомеру ЕД-24 (ПО) і 1,4-бутандіолу. Встановлено вплив природи й кількості каталізатора, температури та тривалості реакції на швидкість проходження реакції ПО з 1,4-бутандіолом. Розраховано ефективні константи швидкості та енергію активації реакції. Показана можливість застосування такого продукту при формуванні плівок на основі епоксидолігомерної суміші, що складалася із смоли ЕД-20 та олігоестеракрилату ТГМ-3.

Ключові слова: епоксидна смола, пероксидний олігомер, гідроксильні групи, кінетичні дослідження, структурування.

В останні роки інтенсивно ведуться роботи із створення функційних олігомерів та полімерів, які знаходять застосування як активні добавки до полімерних сумішей [1–4]. Особливістю таких сполук є те, що їхні молекули містять у своїй структурі різні за природою функційні групи, що дає змогу формувати вироби як за конденсаційним, так і радикальним механізмом [4, 5]. Вихідними сполуками для створення функційних олігомерів можуть слугувати епоксидні [6, 7] та фенолоформальдегідні [8, 9] смоли. Це пов'язано з тим, що епоксидні смоли містять у своїй структурі реакційноздатні епоксидні групи, які за реакцією олігомераналогічних перетворень можна переводити в інші функційні групи [7]. Аналогічно, виходячи із фенолоформальдегідних смол, молекули яких містять фенольні і метильні групи, отримано сполуки з епоксидними, метакрилатними та пероксидними групами [8–10].

У процесі дослідження вивчено можливість створення на основі пероксидної похідної епоксидного олігомеру ЕД-24 сполуки, яка б одночасно містила у своїй структурі пероксидну, первинну та вторинну гідроксильні групи за рівнянням:

© М. М. Братичак, О. П. Івашків, О. Т. Астахова, 2015



Синтез вихідної пероксидної похідної епоксидного олігомеру ЕД-24 (ПО) проводили за методикою, описаною в статті [11], згідно з якою визначено: молекулярну масу (ММ) 420 г/моль, епоксидне число 12,0% та вміст активного кисню ($[\text{O}]_{\text{акт}}$) 2,2%. 1,4-Бутандіол (БД) — продукт марки “ч.” з ММ 90,12 г/моль.

Для встановлення умов синтезу гідроксил-пероксидного олігомеру (ГПО) було вивчено вплив природи та кількості каталізатора, температури і тривалості реакції на швидкість проходження реакції між ПО й БД. Як каталізатор реакції вивчали: 1,4-діазобіциклооктан (ДАБКО), гідроксид калію (КОН), бензилтриетиламоній хлористий (БТЕАХ), каталітичну суміш, що складається із БТЕАХ + КОН у мольному співвідношенні 1 : 1 відповідно. Як реакційне середовище використовували ізопропіловий спирт. Контроль за проходженням реакції між ПО й БД проводили внаслідок визначення у реакційному середовищі епоксидних груп за методикою, наведеною в публікації [12].

Експериментальними дослідженнями встановлено, що при температурі 343 К впродовж 75 хв мольна концентрація епоксидних груп не змінюється з використанням навіть 30% БТЕАХ, КОН та 15% ДАБКО як каталізаторів. Підвищення температури реакції понад 343 К є небажаним, оскільки висока температура призводить до часткового розкладу пероксидних груп ПО.

Результати вивчення впливу кількості каталітичної суміші, що складається із БТЕАХ + КОН, температури і тривалості реакції на перебіг даної реакції ілюструють рис. 1–3.

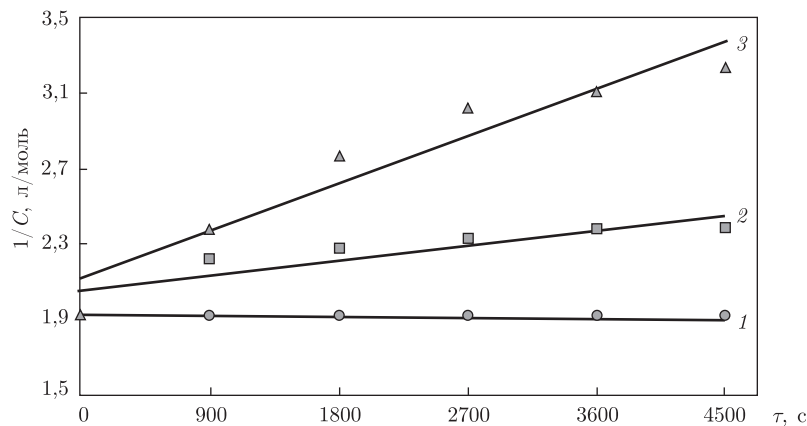


Рис. 1. Кінетичні анаморфози в координатах $1/C(\tau)$ для реакції БД з ПО при 333 К у середовищі ізопропілового спирту. Каталізатор БТЕАХ + КОН у мольному співвідношенні 1 : 1 та кількості БТЕАХ 20% (крива 1), 30% (крива 2) і 40% мольних (крива 3) у розрахунку на 1 г-екв епоксидної групи ПО. Мольне співвідношення БД : ПО дорівнює 1 : 1

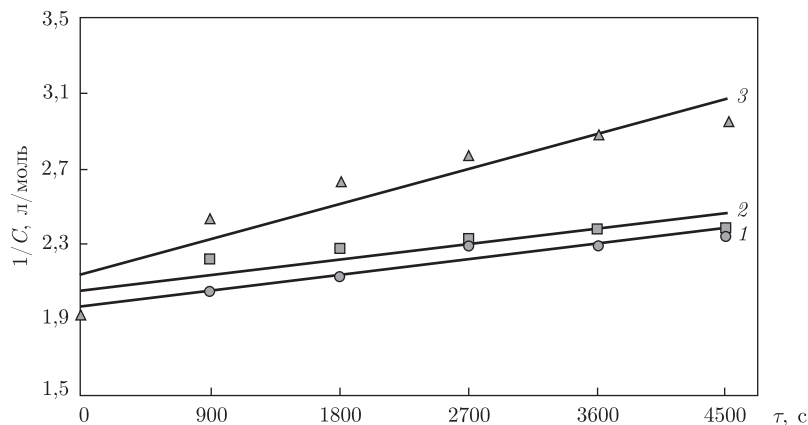


Рис. 2. Кінетичні анаморфози в координатах $1/C(\tau)$ для реакції БД з ПО у середовищі ізопропілового спирту при температурі 323 К (крива 1), 333 К (крива 2), 343 К (крива 3) та в присутності БТЕАХ + КОН у мольному співвідношенні 1 : 1 та кількості БТЕАХ 30% мольних у розрахунку на 1 г-екв епоксидної групи ПО.

Мольне співвідношення БД : ПО дорівнює 1 : 1

З рис. 1 знаходимо, що реакція між БД й ПО описується рівнянням реакції 2-го порядку, а також знаходимо, що при температурі 333 К та використанні каталітичної суміші БТЕАХ + КОН у мольному співвідношенні 1 : 1 при 20% БТЕАХ + КОН у розрахунку на 1 г-екв епоксидної групи ПО реакція між БД й ПО впродовж 4500 с не відбувається. Підвищення кількості каталітичної системи до 30% мольних і вище дає змогу при 333 К проводити хімічне модифікування молекул ПО молекулами БД. Розраховані з рис. 1 ефективні константи швидкості такої реакції при 333 К та кількості в каталітичній системі БТЕАХ 30% становить $(1,81 \pm 0,23) \cdot 10^{-4}$ л/(моль · с), у той час як за кількості 40% — $(3,44 \pm 0,51) \cdot 10^{-4}$ л/(моль · с).

При вивченні такої реакції при 323 К ефективна константа швидкості реакції становить $(1,05 \pm 0,19) \cdot 10^{-4}$ л/(моль · с), а при 343 К $(3,56 \pm 0,48) \cdot 10^{-4}$ л/(моль · с) (див. рис. 2). Інтерпретація розрахованих з рис. 1, 2 ефективних констант швидкості реакції в арреніусовських координатах дало можливість розрахувати енергію активації реакції БД з ПО у присутності каталітичної системи, що складається із БТЕАХ + КОН, яка має значення $(56,1 \pm 4,3)$ кДж/моль. З рис. 3 знаходимо, що при 323 К повне вичерпування у реакційній суміші епоксидних груп, тобто повна заміна таких груп на фрагменти БД, відбувається за 25 год.

Хімічне модифікування пероксидного олігомеру 1,4-бутандіолом проводили у тригорлому реакторі, обладнаному механічним перемішуванням, зворотним холодильником та крапельною лійкою. У реактор завантажували 50 г ПО, розчиненого у 100 мл ізопропілового спирту, 12,6 г БД — у 50 мл ізопропілового спирту, 9,6 г БТЕАХ — у 6,6 мл води та 2,4 г КОН — у 3,6 мл H_2O . Суміш при перемішуванні нагрівали до 323 К та витримували 25 год. Після цього реакційну масу охолоджували до кімнатної температури і нейтралізували КОН 10%-м розчином оцтової кислоти. Додавали 200 мл толуолу, переносили у ділительну лійку і промивали водою до нейтральної реакції та вакуумували при 343 К до постійної маси. Отримували 52,1 г продукту (ГПО) (вихід 83,2%), розчинного в органічних розчинниках.

Для ГПО знайдено: ММ 490 г/моль, $[O]_{\text{акт}}$ 1,9 %, епоксидні групи — відсутні. Структура ГПО була підтверджена ІЧ спектроскопічними дослідженнями. У ІЧ-спектрі присутність

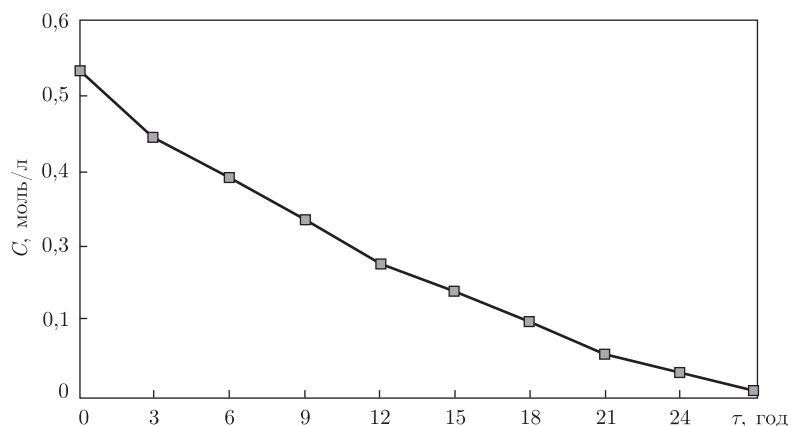


Рис. 3. Залежність зміни концентрації епоксидних груп (C) від тривалості (τ) для реакції БД з ПО при 323 К у середовищі ізопропілового спирту та в присутності БТЕАХ + КОН у мольному співвідношенні 1 : 1 та кількості БТЕАХ 30% мольних у розрахунку на 1 г-екв епоксидної групи ПО.

Мольне співвідношення БД : ПО дорівнює 1 : 1

пероксидного фрагмента в синтезованому ГПО доведена наявністю дублета гем-диметильних коливань при 1380 і 1360 cm^{-1} , який відноситься до групи $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-O-}$, гідроксильних груп — валентними коливаннями при 3384 cm^{-1} , а етерного зв'язку, який утворюється внаслідок приєднання молекули БД до ПО, — при 1248 й 1040 cm^{-1} .

Синтезований ГПО вивчений як компонент епоксидолігомерної суміші, яка складалася з промислової епоксидної смоли ЕД-20 у кількості 82% за масою, пластифікатора олігоестеракрилату ТГМ-3 (9% за масою) та ГПО (9% за масою). Затвердником такої суміші слугував поліетиленполіамін у кількості 14,5% за масою. Для порівняння вивчали епоксидолігомерну суміш, яка не містила ГПО.

Формування полімерних плівок проводили ступінчасто: спочатку при кімнатній температурі впродовж 24 год, а потім — при нагріванні (383 К або 423 К) впродовж 15, 30, 45, 60 й 75 хв. Отримані результати представлені в табл. 1. З наведених в таблиці результатів знаходимо, що використання ГПО при формуванні епоксидолігомерних сумішей дає змогу отримати плівки з високим вмістом гель-фракції та з достатньо високою твердістю. Це вказує на участь молекул ГПО у формуванні тривимірних структур.

Таким чином, на підставі проведених досліджень встановлено деякі закономірності хімічного модифікування пероксидного олігомеру 1,4-БД, синтезовано новий олігомер, який

Таблиця 1. Вміст гель-фракції та твердості плівок на основі епоксидолігомерної суміші

Епоксидолігомерна суміш	Температура, К	Показник	Значення показника за час структурування, хв					
			24 год (н. у.)	15	30	45	60	75
За участю ГПО	383	Г	42,3	78,3	80,2	82,4	83,7	84,6
		Т	—	0,14	0,07	0,16	0,38	0,51
	423	Г	42,3	84,1	86,3	88,1	93,6	96,8
		Т	—	0,22	0,63	0,70	0,72	0,76
У відсутності ГПО	423	Г	71,0	79,1	86,6	87,6	92,1	92,1
		Т	0,26	0,71	0,82	0,87	0,87	0,87

Примітка. Вміст гель-фракції (Г) визначали екстрагуванням структурованих зразків хлороформом в апараті Сокслета впродовж 10 год; твердість (Т) плівок — на маятниковому приладі М-3 при кімнатній температурі.

містить вільну первинну гідроксильну й пероксидну групи, та показано можливість застосування такого продукту при формуванні плівок на основі епоксидолігомерної суміші, що складалася із смоли ЕД-20 та олігоестеракрилату ТГМ-3.

Цитована література

1. Skorokhoda V., Melnyk Yu., Semenyuk N., Suberlyak O. Structure controlled formation and properties of highly hydrophilic membranes based on polyvinyl-pyrrolidone copolymers // Chem. and Chem. Technol. – 2012. – **6**, No 3. – P. 301–305.
2. Ohar H., Dolynska L., Tokarev V. Synthesis and application of macrophotoinitiators obtained via benzoin tethering with copolymers of maleic anhydride // Chem. and Chem. Technol. – 2013. – **7**, No 2. – P. 125–130.
3. Братичак М. М., Шуст О. В., Астахова О. Т., Ягупольський Ю. Л. Хімічна модифікація епоксидних смол флуоровмісними спиртами-теломерами // Укр. хім. журн. – 2010. – **76**, № 8. – С. 116–120.
4. Братичак М. М., Башта Б. Б., Дончак В. А., Астахова О. Т. Карбоксильмісний пероксидний олігомер з епоксидними групами // Укр. хім. журн. – 2012. – **78**, № 7. – С. 67–72.
5. Братичак М. М., Башта Б. Б., Астахова О. Т., Дончак В. А. Хімічна модифікація карбоксильмісного олігомеру з перефірними групами дигліциділовим ефіром дифенілолпропану // Доп. НАН України. – 2012. – № 11. – С. 139–143.
6. Братичак М. М., Яцишин О. І. Пероксидна похідна монометакрилату епоксидної смоли ЕД-24 // Доп. НАН України. – 2010. – № 10. – С. 119–124.
7. Bashta B., Astakhova O., Shyshchak O., Bratychak M. Epoxy resins chemical modification by dibasic acids // Chem. and Chem. Technol. – 2014. – **8**, No 3. – P. 309–316.
8. Братичак М. М., Стрп Г. М., Астахова О. Т. Новолачний фенолоформальдегідний олігомер, модифікований гліцидилметакрилатом // Доп. НАН України. – 2013. – № 4. – С. 104–109.
9. Bratychak M., Strap G., Astakhova O., Shyshchak O. Phenol-formaldehyde resins of novolac type with unsaturated side bonds // Chem. and Chem. Technol. – 2013. – **7**, No 2. – P. 153–159.
10. Bratychak M., Strap G., Shyshchak O., Astakhova O. Chemical modification phenol-formaldehyde oligomers by methacrylic acid // Chem. and Chem. Technol. – 2014. – **8**, No 2. – P. 157–163.
11. Bazyliak L., Bratychak M., Brostow W. Peroxy derivatives of epoxy resins based on bisphenol A // Mater. Res. Innov. – 1999. – No 3. – P. 132–137.
12. Сорокин М. Ф., Лялюшко К. А. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. – Москва: Химия, 1971. – 264 с.

References

1. Skorokhoda V., Melnyk Yu., Semenyuk N., Suberlyak O. Chem. and Chem. Technol., 2012, **6**, No 3: 301–305.
2. Ohar H., Dolynska L., Tokarev V. Chem. and Chem. Technol., 2013, **7**, No 2: 125–130.
3. Bratychak M. M., Shust O. V., Astakhova O. T., Yagupolski Yu. L. Ukr. Khim. Zh., 2010, **76**, No 8: 116–120 (in Ukrainian).
4. Bratychak M. M., Bashta B. B., Donchak V. A., Astakhova O. T. Ukr. Khim. Zh., 2012, **78**, No 7: 67–72 (in Ukrainian).
5. Bratychak M. M., Bashta B. B., Astakhova O. T., Donchak V. A. Dopov. NAN Ukraine, 2012, No 11: 139–143 (in Ukrainian).
6. Bratychak M. M., Iatsyshyn O. I. Dopov. NAN Ukraine, 2010, No 10: 119–124 (in Ukrainian).
7. Bashta B., Astakhova O., Shyshchak O., Bratychak M. Chem. and Chem. Technol., 2014, **8**, No 3: 309–316.
8. Bratychak M. M., Strap H. M., Astakhova O. T. Dopovidi NAN Ukrainy, 2013, No 4: 104–109 (in Ukrainian).
9. Bratychak M., Strap G., Astakhova O., Shyshchak O. Chem. and Chem. Technol., 2013, **7**, No 2: 153–159.
10. Bratychak M., Strap G., Shyshchak O., Astakhova O. Chem. and Chem. Technol., 2014, **8**, No 2: 157–163.
11. Bazyliak L., Bratychak M., Brostow W. Mater. Res. Innov., 1999, No 3: 132–137.
12. Sorokin M. F., Lyalyushko K. A. Praktikum po khimii i technologii plenkoobrazuyushchikh veshchestv: Moscow: Khimiya, 1971 (in Russian).

М. Н. Братычак, О. П. Ивашкив, Е. Т. Астахова

Химическая модификация пероксидной производной эпоксидного олигомера ЭД-24 1,4-бутандиолом

Национальный университет “Львівська політехніка”

Синтезирован и охарактеризован реакционноспособный олигомер, содержащий в своей структуре пероксидную группу, а также первичную и вторичные гидроксильные группы, на основе пероксидной производной эпоксидного олигомера ЭД-24 (ПО) и 1,4-бутандиола. Установлено влияние природы и количества катализатора, температуры и продолжительности реакции на скорость протекания реакции ПО с 1,4-бутандиолом. Рассчитаны эффективные константы скорости и энергия активации реакции. Показана возможность применения такого продукта при формировании пленок на основе эпоксиолигомерной смеси, состоящей из смолы ЭД-20 и олигоэфиракрилата ТГМ-3.

Ключевые слова: эпоксидная смола, пероксидный олигомер, гидроксильные группы, кинетические исследования, структурирование.

M. M. Bratychak, O. P. Ivashkiv, O. T. Astakhova

Chemical modification of ED-24 epoxy oligomer peroxy derivative by 1,4-butanediol

“Lviv Polytechnic” National University

The reactive oligomer with peroxy, primary, and secondary hydroxy groups in its structure has been synthesized via the interaction between oligomer ED-24 peroxy derivative and 1,4-butanediol. The effect of catalyst's nature and amount, as well as the temperature and the process time on the reaction rate has been determined. The effective reaction rates and the activation energy have been calculated. The synthesized product may be used for the production of films based on epoxy-oligomeric mixtures consisting of ED-20 resin and TGM-3 oligoesteracrylate.

Keywords: epoxy resin, peroxy oligomer, hydroxy groups, kinetic investigations, crosslinking.