

УДК 678.643

М.М. Братичак, Т.І. Червінський, М.Б. Гагін, О.І. Гевусь, Н.І. Кінаш

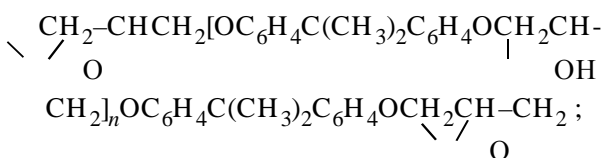
ХІМІЧНА МОДИФІКАЦІЯ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ ГІДРОПЕРОКСИДАМИ В ПРИСУТНОСТІ КАТАЛІТИЧНОЇ СИСТЕМИ 18-КРАУН-6 + ZnCl₂

З використанням різних за природою епоксидних смол вивчено реакцію хімічної модифікації їх гідропероксидами аліфатичного та ароматичного рядів у присутності каталітичної системи, що складається з 18-Краун-6 + ZnCl₂. Визначено константи швидкості реакції та синтезовано пероксидні похідні епоксидної смоли ЕД-20 (смола ЕД-20П), полігліциділфенолформальдегідної смоли (ПГФФС) та 1-[4,4'-(2,3-епоксипропокси)феніл]циклогексану (ДЕПФЦ). Структуру синтезованих смол підтверджено хімічними та ІЧ-спектральними методами дослідження. Показано можливість застосування синтезованих продуктів як активних додатків до епокси-олігоестерних композицій.

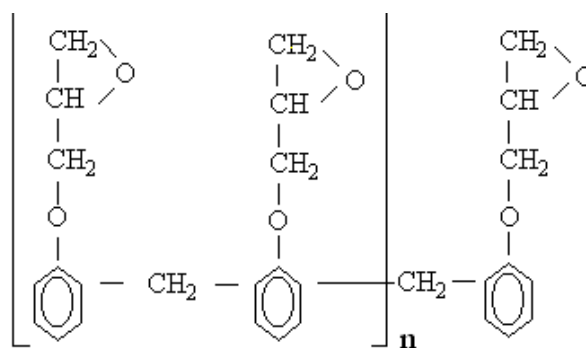
Раніше [1—7] було показано, що модифікацію епоксидних смол гідропероксидами можна проводити в присутності неорганічної основи [1—3], кислоти Льюїса [1, 4, 5] або четвертинних амонієвих солей [1, 6, 7]. У процесі модифікації відбувається або повна заміна епоксидних груп на пероксидні [1, 4, 5], або смоли містять як пероксидні, так і епоксидні групи [1—3, 6, 7]. Присутність у молекулі модифікованої смоли пероксидних, епоксидних, а також вторинних гідроксильних груп дозволяє використовувати їх як багатофункціональні структуруючі агенти полімерних композиційних систем [8, 9].

У роботі вивчена можливість хімічної модифікації епоксидних смол гідропероксидами в присутності каталітичної системи 18-Краун-6 + ZnCl₂ та застосування таких сполук як активних додатків в епокси-олігоестерних композиціях. Вибір 18-Краун-6 як кокаталізатора реакції зумовлений тим, що він є доступним і широко використовується в органічному синтезі [10]. Це стосується також і хлориду цинку [10].

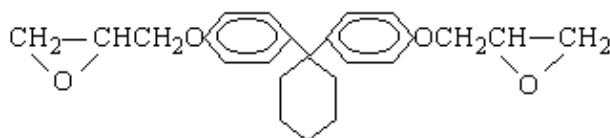
В якості вихідних були використані: діанова епоксидна смола ЕД-20 (n=0—1) з молекулярною масою (M_n) 350 і епоксидним числом (ε.ч.) 19.8 %:



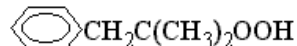
полігліциділфенолформальдегідна смола (ПГФФС) (n=1—2) з M_n = 370, ε.ч. 28.4 %:



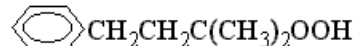
1-[4,4'-(2,3-епоксипропокси)феніл]циклогексан (ДЕПФЦ) з M_n = 380 і ε.ч. 24.7 %:



Гідропероксид трет-бутилу (ГПТБ) з концентрацією основного продукту 86 % і гідропероксид ізопропілбензолу (ГППБ) (98.8 %-й) синтезували за методиками, описаними в роботі [11]. 1,1-Диметил-2-фенілетилгідропероксид (ДМФЕГП)



а також 1,1-диметил-3-фенілпропілгідропероксид (ДМФППП)



синтезовані на кафедрі органічної хімії НУ "Львівська політехніка".

18-Краун-6 і ZnCl₂ використовували марки ч.д.а. і х.ч. відповідно, бензойну та оцтову

кислоти, а також метанол — марки х.ч., 2-пропанол, ацетон, діоксан — ч.д.а.

При створенні епоксидно-олігоестерних композицій, крім промислової епоксидної смоли ЕД-20, характеристика якої подана вище, використовували нафтополімерну смолу з епоксидними групами (НПСЕ), отриману за методом роботи [12], а також промисловий олігоестеракрилат ТГМ-3. Для НПСЕ знайдено: $M_n=5050$, е.ч. 0.5 % та бромне число 14.0 г $Br_2/100$ г продукту. ТГМ-3 характеризувався молекулярною масою 280.

Хімічну модифікацію епоксидних смол гідропероксидами вивчали в тришайковому реакторі з механічним перемішуванням, обладнаному зворотним холодильником і термометром. У колбу поміщали розчин епоксидної смоли і гідропероксид у різних молярних співвідношеннях. Реакційну суміш термостатували до потрібної температури (313, 328 або 333 К) і при неперервному перемішуванні додавали водні розчини кокаталізаторів. Контроль за перебігом реакції здійснювали за зміною концентрації епоксидних груп у реакційному середовищі за формулою:

$$C = \frac{[V_x - (V_p - V_{кат})] \cdot N \cdot K}{V} \text{ (моль/л)},$$

де V_x — кількість розчину лугу, що витрачається на титрування "холостої" проби, мл; V_p — "робочої" проби, мл; $V_{кат}$ — на нейтралізацію кокаталізатора, мл; N — нормальність розчину лугу (0.1 н.); K — поправочний коефіцієнт до 0.1 н. розчину лугу; V — об'єм відібраної для аналізу проби, мл.

Вивчено вплив співвідношення вихідних реагентів, кількості і співвідношення кокаталізаторів, природи розчинника, а також температури на швидкість перебігу реакції між гідропероксидами та епоксидними смолами.

Деякі результати досліджень подано на рис. 1—3 і в табл. 1.

З табл. 1 видно, що процес модифікації епоксидної смоли ЕД-20 гідропероксидом трет-бутилу можна проводити з використанням як кокаталізатора 18-Краун-6 або $ZnCl_2$. Водночас з цієї ж таблиці маємо, що швидкість реакції

при застосуванні 18-Краун-6 є більшою, порівняно з реакцією, в якій кокаталізатором є хлорид цинку. Застосування як кокаталітичної системи суміші, що складається з 18-Краун-6 і $ZnCl_2$, сприяє значному підвищенню швидкості реакції (табл. 1). Причому найбільш оптимальним є співвідношення, в якому на 1 моль 18-Краун-6 використано 3 моль хлориду цинку і відповідно 6.7 % мол. етеру та 20.0 % мол. $ZnCl_2$ на г-екв

Т а б л и ц я 1

Ефективні константи швидкості реакції між епоксидними смолами та гідропероксидами

Епоксидна смола	Кількість, % мол./г-екв епоксидної групи смоли			Розчинник	$K_{\text{еф}} \cdot 10^4$, л/(моль·с)
	гідропероксиду	каталізатора			
		18-Краун-6	$ZnCl_2$		
ЕД-20	ГПТБ, 3	5.0	—	2-Пропанол	Реакція не відбувається
ЕД-20	ГПТБ, 3	10.0	—	"	1.76
ЕД-20	ГПТБ, 3	20.0	—	"	2.47
ЕД-20	ГПТБ, 3	30.0	—	"	4.42
ЕД-20	ГПТБ, 3	40.0	—	"	5.78
ЕД-20	ГПТБ, 3	—	10.0	"	1.90
ЕД-20	ГПТБ, 3	—	20.0	"	5.78
ЕД-20	ГПТБ, 3	—	30.0	"	3.18
ЕД-20	ГПТБ, 3	—	40.0	"	3.20
ЕД-20	ГПТБ, 3	—	60.0	"	3.48
ЕД-20	ГПТБ, 3	10.0	20.0	"	6.08
ЕД-20	ГПТБ, 3	6.7	20.0	"	7.10
ЕД-20	ГПТБ, 3	5.0	20.0	"	1.63
ЕД-20	ГПТБ, 3	4.0	20.0	"	1.25
ЕД-20	ГПТБ, 3	6.7	20.0	"	2.79
ЕД-20	ГПТБ, 3	6.7	20.0	"	2.85
ЕД-20	ГПТБ, 3	6.7	20.0	"	5.20
ЕД-20	ГПТБ, 3	6.7	20.0	"	4.10
ЕД-20	ГПТБ, 3	6.7	20.0	Ацетон	4.55
ЕД-20	ГПТБ, 3	6.7	20.0	Діоксан	5.15
ЕД-20	ГПШБ, 3	6.7	20.0	2-Пропанол	3.41
ЕД-20	ДМФЕГП, 1	6.7	20.0	"	2.10
ЕД-20	ДМФШГП, 1	6.7	20.0	"	1.80
ПГФФС	ГПТБ, 3	6.7	20.0	Ацетон	2.50
ДЕПФЦ	ГПТБ, 3	6.7	20.0	"	3.80

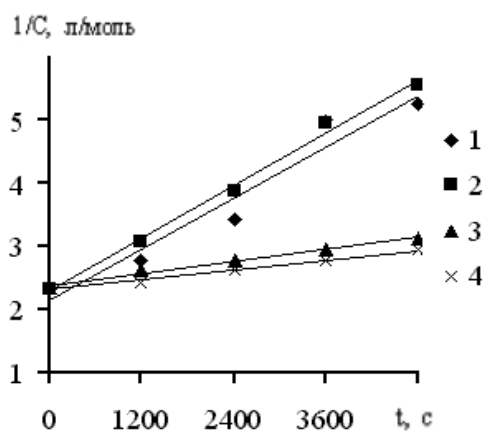


Рис. 1. Кінетичні анаморфози для реакції взаємодії епоксидної смоли ЕД-20 з ГПТБ при 323 К у середовищі 2-пропанолу при кількості $ZnCl_2$ 20.0 % мол./(g -екв) і 18-Краун-6 10.0 (1), 6.7 (2), 5.0 (3), 4.0 % мол./(g -екв) епоксидної групи (4).

епоксидної групи смоли ЕД-20 (рис. 1, табл. 1). Збільшення або зменшення мольного співвідношення кокаталізаторів приводить до зменшення швидкості цієї реакції. До зменшення швидкості реакції приводить також використання як реакційного середовища замість 2-пропанолу ацетону або діоксану. Неполарні розчинники, наприклад толуол або хлороформ, не можуть бути застосовані у цьому випадку, внаслідок складності проведення кінетичних досліджень (гетерофазна система).

При використанні гідропероксидів ГПТБ, ГПІПБ, ДМФЕГП або ДМФПГП встановлено (табл. 1), що швидкість реакції хімічної модифікації епоксидної смоли ЕД-20 в присутності каталітичної системи 18-Краун-6 + $ZnCl_2$ зменшується. Причому серед ароматичних гідропероксидів ефективні константи зменшуються в ряду ГПІПБ < ДМФЕГП < ДМФПГП, тобто чим далі віддалена гідропероксидна група від ароматичного кільця, тим менша швидкість цієї реакції (табл. 1).

На перебіг реакції між епоксидною смолою і гідропероксидом впливає також природа вихідної смоли (рис. 2, табл. 1): найбільше значення ефективної константи швидкості спостерігається у випадку використання ЕД-20 і зменшується при застосуванні ДЕПФЦ і ПГФФС.

Для з'ясування реакційної здатності гідропероксидної групи в гідропероксидах по відношенню до епоксидної групи смоли була вивчена реакція епоксидної смоли ЕД-20 з іншими сполуками, що містять рухомий атом водню.

Як показали результати досліджень (рис. 3), найбільша швидкість реакції за вибраних вище умов спостерігається при застосуванні модифікатора ГПТБ. Оцтова кислота і метанол виявляють однакову реакційну здатність, в той час як при застосуванні бензойної кислоти у присутності запропонованої каталітичної системи реакція не відбувається (рис. 3). Це дозволяє стверджувати, що каталітична система, що складається з 18-Краун-6 + $ZnCl_2$, може бути використана для хімічної модифікації епоксидних смол гідропероксидами.

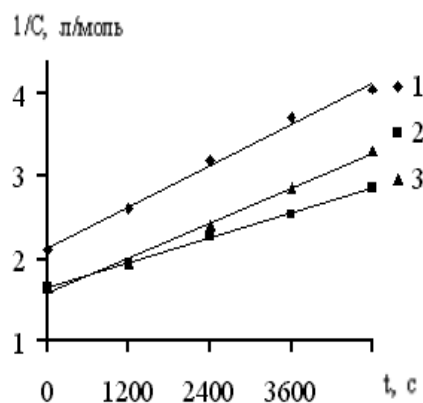


Рис. 2. Кінетичні анаморфози для реакції взаємодії епоксидної смоли ЕД-20 (1), ПГФФС (2) і ДЕПФЦП (3) з ГПТБ при 323 К у середовищі ацетону при кількості 18-Краун-6 6.7 % мол. та $ZnCl_2$ 20.0 % мол./(g -екв) епоксидної групи та співвідношенні ГПТБ : епоксидна група, рівному 3:1 % мол./(g -екв).

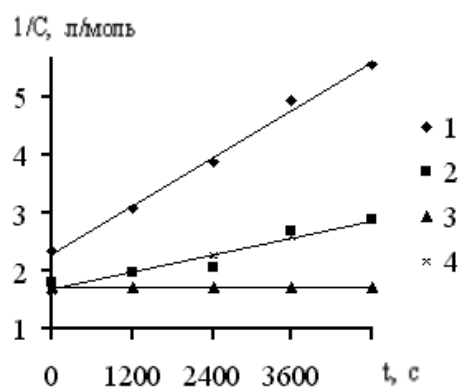


Рис. 3. Кінетичні анаморфози для реакції взаємодії епоксидної смоли ЕД-20 з ГПТБ (1), оцтовою (2) і бензойною (3) кислотами та метанолом (4) при 323 К у середовищі 2-пропанолу при кількості 18-Краун-6 6.7 % мол. і $ZnCl_2$ 20.0 % мол./(g -екв) епоксидної групи та співвідношенні ГПТБ, оцтова і бензойна кислота та метанол : епоксидна група, рівному 3:1 мол./(g -екв).

Т а б л и ц я 3

Залежність вмісту гель-фракції і твердості плівок композиції від складу суміші, часу та температури структурування

Композиція	Показник	Структурування 24 год при кімнатній температурі	T, К	Значення показника за час структурування при нагріванні, хв			
				15	30	45	60
I	G	71.8	383	76.6	78.9	80.1	81.8
	T	0.08		0.26	0.33	0.56	0.58
II	G	75.8	383	84.5	84.9	85.2	85.7
	T	0.08		0.49	0.63	0.64	0.70
I	G	71.2	403	81.1	82.9	84.9	86.8
	T	0.08		0.55	0.66	0.71	0.75
II	G	76.0	403	83.8	84.6	85.0	85.3
	T	0.09		0.48	0.62	0.67	0.69
I	G	71.4	423	85.3	88.8	91.2	94.2
	T	0.08		0.56	0.75	0.78	0.88
II	G	75.7	423	84.2	84.9	85.2	85.3
	T	0.09		0.48	0.62	0.70	0.78

П р и м і т к и. Композиція I містить 25 м.ч. ЕСМ-I; композиція II — не містить ЕСМ-I; G — гель-фракція, %; T — твердість плівок за маятниковим приладом М-3, відн. од.; гель-фракція визначена шляхом екстракції подрібнених зразків в апараті Сокслета ацетоном впродовж 12 год.

Наведені в табл. 3 дані свідчать про те, що введення у композицію на основі ЕД-20, НПСЕ та ТГМ-3 смоли ЕСМ-I дозволяє підвищувати як твердість плівок, так і вміст нерозчинних продуктів. Це досягається завдяки тому, що молекули олігоестеракрилату ТГМ-3 прищеплюються при нагріванні до частково зшитих за допомогою ПЕПА при кімнатній температурі молекул смол ЕД-20, НПСЕ і ЕСМ-I. Роль структуруючого агента при нагріванні виконує з'єднаний з молекулами ЕД-20 і НПСЕ фрагмент молекули ЕСМ-I, який утворює вільні радикали, здатні ініціювати тривимірну кополімеризацію молекул ТГМ-3 із зшитими молекулами ЕД-20 і НПСЕ. Причому найбільш інтенсивний розклад пероксидних груп спостерігається при 403 К і вище, на що вказує значне збільшення гель-фракції і твердості отриманих плівок.

РЕЗЮМЕ. С использованием различных по природе эпоксидных смол изучена реакция химической

модификации их гидропероксидами алифатического и ароматического рядов в присутствии каталитической системы, которая состоит из 18-Краун-6 + $ZnCl_2$. Определена константа скорости реакции и синтезированы пероксидные производные эпоксидной смолы ЭД-20, полиглицидилфенолформальдегидной смолы и 1-[4,4'-(2,3-эпоксипропокси)фенил]-циклогексана. Структура синтезированных смол подтверждена химическими и ИК-спектральными методами исследования. Показана возможность применения синтезированных продуктов как активных добавок к эпокси-олигоэстерным композициям.

SUMMARY. The reaction of chemical modification of different by nature epoxy resins by the hydroperoxides of aliphatic and aromatic types has been studied in the presence of catalytic system consisting of 18-Crown-6 + $ZnCl_2$. The rate constants have been determined and peroxy derivatives of the ED-20 resin, PG and DEG have been synthesized. The structures of synthesized resins have been proved by chemical and IR-spectral methods. The possibility of synthesized product application as active additive for epoxy-oligoesteric composition has been shown.

1. Братичак М.М., Братичак Мих.Мих. Пероксидні похідні епоксидних смол.

- Львів: Вид-во НУ "Львівська політехніка", 2003.
2. Bratychak M., Brostow W. // Polymer Engineering and Science. -1999. -**39**, № 8. -P. 1541—1549.
 3. Братичак М.Н., Медведєвських Ю.Г., Кучер Р.В. // Укр. хим. журн. -1983. -**49**, № 8. -С. 878—882.
 4. Bratychak M., Bratychak M. (junior), Brostow W., Shyshchak O. // Materials Research Innovations. -2002. -**6**, № 1. -P. 24—30.
 5. Братичак М.Н., Медведєвських Ю.Г., Бьчков В.А., Пучин В.А. // Укр. хим. журн. -1988. -**54**, № 2. -С. 211—215.
 6. Vazylyak L., Bratychak M., Brostow W. // Materials Research Innovations. -1999. -**3**, № 3. -P. 132—137.
 7. Базиляк Л.І., Медведєвських Ю.Г., Братичак М.М. // Укр. хим. журн. -2001. -**67**, № 11. -С. 58—63.
 8. Братичак Мих.Мих., Бростов В.К., Братичак М.М. // Доп. НАН України. -2001. -№ 1. -С. 148—150.
 9. Bratychak M., Vazylyak L., Bratychak M. (junior), Duchacek V. // Plasty a caucuk. -2001. -**38**, № 6. -P. 164—166.
 10. Яновская Л.А., Юфит С.С. Органический синтез в двухфазных системах. -М.: Химия, 1982.
 11. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений. -М.: Химия, 1979.
 12. Братичак М.М., Гагін М.Б., Братичак Мих.Мих., Гринишин О.Б. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 1. -С. 60—63.