



УДК 678.643

© 2012

М. М. Братичак, О. І. Яцишин

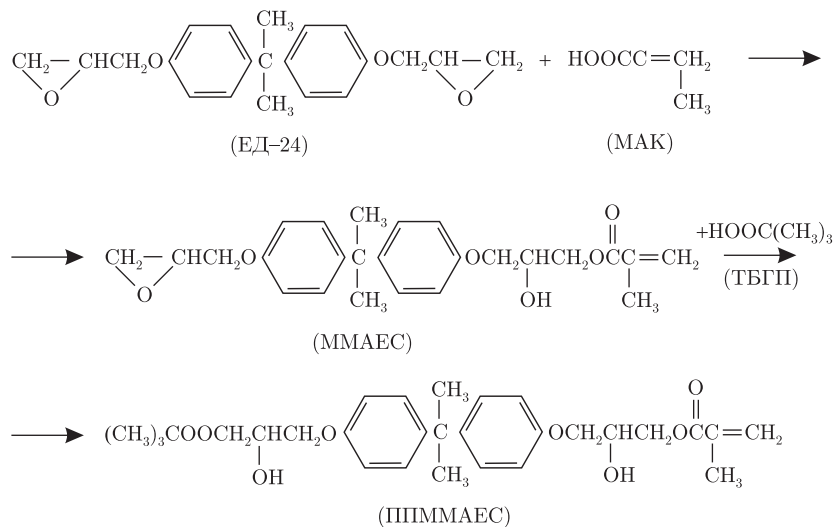
Пероксидна похідна монометакрилату епоксидної смоли ЕД-24

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

Запропоновано отримувати на основі епоксидної смоли ЕД-24 олігомер, який одночасно містить пероксидну групу та метакрилатний фрагмент. Вивчено вплив природи та кількості каталізатора, співвідношення вихідних речовин, природи розчинника та температури процесу на швидкість перебігу реакції між монометакрилатом епоксидної смоли ЕД-24 та трет-бутил-гідропероксидом при 313, 323 і 333 К у присутності 18-краун-6, $ZnCl_2$ та каталітичної системи 18-краун-6 + $ZnCl_2$. Синтезовано та схарактеризовано пероксидну похідну монометакрилату епоксидної смоли ЕД-24 (ППММАЕС). Показано на прикладі промислової смоли ЕД-22 можливість використання ППММАЕС як активного додатку для структурування полімерної суміші у присутності поліетиленполіаміну при 383, 403 і 423 К.

Олігомери, що містять у своїй структурі різні за природою функційні групи, знаходять застосування як активні добавки до полімерних композиційних матеріалів [1] та як макроініціатори [2]. З них на особливу увагу заслуговують сполуки, які отримують на основі епоксидних смол. Присутність у молекулі епоксидної смоли реакційної епоксидної групи дає змогу отримувати на її основі олігомери з різноманітними функційними групами. Так, при хімічній модифікації епоксидних смол акриловими кислотами отримано олігомери з кінцевими ненасиченими зв'язками та гідроксильними групами [3]. При обробленні епоксидних сполук гідропероксидами отримано олігомери з пероксидною та епоксидною групами [4, 5]. Хімічна модифікація останніх спиртами-таломерами, що містять атоми флуору, дозволяє синтезувати продукти, які одночасно містять пероксидну і гідроксильні групи та атоми флуору [6, 7].

У роботі запропоновано отримувати на основі епоксидної смоли ЕД-24 олігомер, який одночасно містить пероксидну групу та метакрилатний фрагмент за такою схемою:



Пероксидну похідну монометакрилату епоксидної смоли ЕД-24 (ППММАЕС) в науковій літературі не описано.

Синтез ППММАЕС проводили у дві стадії. На першій стадії, згідно з методикою [2], з урахуванням необхідності збереження вільної епоксидної групи отримували монометакрилат епоксидної смоли ЕД-24 (ММАЕС). Для цього в тригорлий реактор з механічним перемішуванням у середовищі інертного газу завантажували 100 г епоксидної смоли ЕД-24 і 24,96 г МАК, розчинених у 250 мл толуолу. Як каталізатор реакції використовували тетрабутиламоній йодистий в кількості 5,36 г. Реакційну масу при 373 К витримувати впродовж 1,5 год, охолоджували, переносили в ділильну лійку та відмивали каталізатор водою. Верхній органічний шар вакуумували до відгонки 3/4 об'єму розчинника. Надалі залишок висаджували петролейним етером і висушували при 313 К та залишковому тиску 133–266 Па до постійної маси. Отриманий продукт характеризувався молекулярною масою (M_n) 375 г/моль та епоксидним числом (е. ч.) 10,8%. Синтезований таким чином ММАЕС надалі використовували для синтезу ППММАЕС.

З метою встановлення умов перебігу реакції між ММАЕС і *трет*-бутил-гідропероксидом (ТБГП) вивчено вплив природи та кількості каталізатора, співвідношення вихідних речовин, природи розчинника та температури процесу на швидкість проходження такої реакції.

Взаємодію ММАЕС з ТБГП вивчали в тригорлому реакторі з механічною мішалкою, зворотним холодильником и термометром. У реактор поміщали ММАЕС, розчинник і ТБГП, нагрівали з точністю $\pm 0,1$ К до певної температури та додавали водні розчини каталізаторів: 18-краун-6, ZnCl_2 і 18-краун-6 + ZnCl_2 . Через певні проміжки часу відбирали проби по 0,5 мл та визначали концентрацію епоксидних груп $[\text{C}]_{\text{еп. гр}}$ (моль/л) за формулою, запропонованою раніше [6].

Деякі результати досліджень демонструють рис. 1 та табл. 1. Як видно з рис. 1, реакція між ТБГП та ММАЕС є реакцією другого порядку. З табл. 1 знаходимо, що каталізаторами такої реакції можуть бути як 18-краун-6, ZnCl_2 , так і каталітична суміш, що складається з 18-краун-6 + ZnCl_2 . Реакційним середовищем може слугувати не тільки 2-пропанол, а й толуен і 1,4-діоксан. Перебіг такої реакції залежить від співвідношення реагуючих речовин, причому найбільша швидкість реакції за вивчених умов спостерігається за кількості

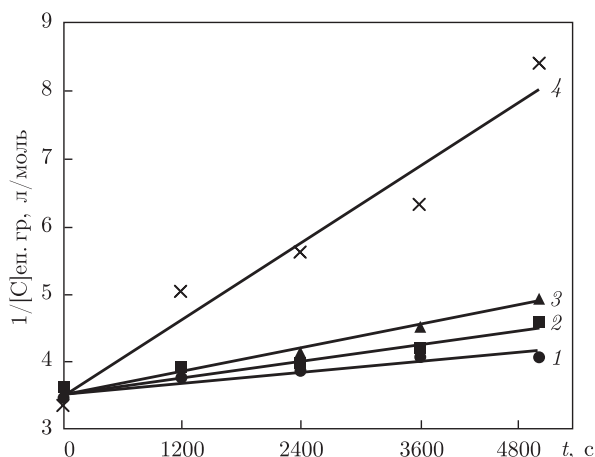


Рис. 1. Кінетичні анаморфози в координатах $1/C-t$ для реакції ММАЕС з ТБГП при 323 К у середовищі 2-пропанолу. Кількість ТБГП становила, моль: 0,5 (1), 1,0 (2), 2,0 (3) й 3,0 (4) у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи ММАЕС. Каталітична система 18-краун-6: $ZnCl_2$ дорівнює 1 : 2 моль із розрахунку $ZnCl_2$ — 10% (мольн.) на 1 г-екв. епоксидної групи ММАЕС

ТБГП 3,0 моль на 1 г-екв. ММАЕС (див. рис. 1; табл. 1). На швидкість перебігу реакції має також вплив температура процесу і реакційне середовище. Швидкість реакції між ТБГП і ММАЕС у середовищі 2-пропанолу й толуену є практично однаковою і зменшується при використанні як реакційне середовище 1,4-діоксан. Із підвищенням температури до 333 К спостерігається значне підвищення швидкості реакції. Подальше її підвищення дає змо-

Таблиця 1. Ефективні константи швидкості реакції взаємодії ТБГП з ММАЕС

Кількість ТБГП, моль/(г-екв.) епоксидної групи ММАЕС	Каталізатор; кількість, %(мольн.)/(г-екв.) епоксидної групи	Розчинник	Температура реакції, К	$K_{\text{эф.}} \cdot 10^4$, л/(моль · с)
3,0	18-Краун-6; 10,0	2-Пропанол	323	$6,34 \pm 0,11$
3,0	18-Краун-6; 20,0	2-Пропанол	323	$7,58 \pm 0,43$
3,0	18-Краун-6; 30,0	2-Пропанол	323	$8,66 \pm 0,51$
3,0	18-Краун-6; 40,0	2-Пропанол	323	$7,47 \pm 0,22$
3,0	$ZnCl_2$; 5,0	2-Пропанол	323	$8,00 \pm 0,36$
3,0	$ZnCl_2$; 10,0	2-Пропанол	323	$12,50 \pm 0,60$
3,0	$ZnCl_2$; 20,0	2-Пропанол	323	$7,20 \pm 0,80$
3,0	$ZnCl_2$; 30,0	2-Пропанол	323	$4,10 \pm 0,46$
3,0	$ZnCl_2$; 40,0	2-Пропанол	323	$4,30 \pm 0,36$
3,0	18-Краун-6 + $ZnCl_2$; 3,33+10,0	2-Пропанол	323	$5,60 \pm 0,30$
3,0	18-Краун-6 + $ZnCl_2$; 5,0+10,0	2-Пропанол	323	$9,13 \pm 0,56$
3,0	18-Краун-6 + $ZnCl_2$; 10,0+10,0	2-Пропанол	323	$5,06 \pm 0,21$
1,0	18-Краун-6 + $ZnCl_2$; 5,0+10,0	2-Пропанол	323	$1,90 \pm 0,65$
2,0	18-Краун-6 + $ZnCl_2$; 5,0+10,0	2-Пропанол	323	$3,10 \pm 0,43$
3,0	18-Краун-6 + $ZnCl_2$; 5,0+10,0	Толуен	323	$9,80 \pm 0,11$
3,0	18-Краун-6 + $ZnCl_2$; 5,0+10,0	1,4-Діоксан	323	$5,60 \pm 0,21$
3,0	18-Краун-6 + $ZnCl_2$; 5,0+10,0	2-Пропанол	313	$5,20 \pm 0,26$
3,0	18-Краун-6 + $ZnCl_2$; 5,0+10,0	2-Пропанол	333	$51,0 \pm 0,14$

Примітка: 18-Краун-6 використовували у вигляді 25%-го водного розчину, $ZnCl_2$ — у вигляді 20%-го водного розчину.

гу надалі збільшувати ефективну константу швидкості реакції ТБГП з ММАЕС, але при цьому має місце побічна реакція, а саме, розклад утвореного продукту за пероксидними групами утвореного ППММАЕС. Оброблення отриманих результатів в аренисовських координатах дозволило визначити енергію активації реакції ТБГП з ММАЕС, яка становить 96,0 кДж/моль.

ППММАЕС синтезували в тригорлому реакторі у середовищі інертного газу, виходячи із 100 г ММАЕС і 71,09 г ТБГП, розчинених у 350 мл 2-пропанолу, 3,28 г 18-краун-6 у вигляді 25%-го водного розчину та 3,39 г $ZnCl_2$ у вигляді 20%-го водного розчину. Суміш при перемішуванні та нагріванні до 333 К витримували 5 год, охолоджували до кімнатної температури і переносили в ділительну лійку, додавали 350 мл толуолу, вимивали каталізатор і вакуумували при 313 К до 1/3 об'єму від початкової кількості. Залишок виливали у петролейний етер. Отриманий продукт (ППММАЕС) висушували спочатку на повітрі, а потім у вакуум-сушильній шафі при 303 К до постійної маси. Отримано 146 г (вихід 85,4%) ППММАЕС, розчинного у більшості органічних розчинників. Продукт характеризувався M_n 465 г/моль, активним киснем 2,3% та не містив епоксидних груп.

Структуру синтезованого продукту було підтверджено ІЧ спектроскопічними дослідженнями. У синтезованому ППММАЕС у порівнянні з ММАЕС при 895 см^{-1} знайдено смугу поглинання, яка відповідає валентним коливанням — O—O-зв'язку. При цьому в синтезованому олігомері відсутня смуга поглинання при 912 см^{-1} , на що вказує відсутність вільних епоксидних груп, які за наведеною вище реакцією заміщені на пероксидні фрагменти. Присутність метакрилатного фрагмента в молекулі ППММАЕС доказана смугою поглинання при 1620 см^{-1} , що відповідає подвійному зв'язку, та при 1720 см^{-1} , яка характерна для валентних коливань групи $>C=O$ в естерах.

Синтезований ППММАЕС вивчено як активний компонент епоксиднолігостеракрилатної суміші на основі епоксидної смоли ЕД-22 та олігостеракрилату ТГМ-3. Для цього були приготовлені три суміші, які містили: 90 м. ч. епоксидної смоли ЕД-22 та 10 м. ч. олігостеракрилату ТГМ-3 (композиція I), 90 м. ч. смоли ЕД-22, 10 м. ч. ТГМ-3 та 10 м. ч. синтезованого ППММАЕС (композиція II) та композиція III, що містила 90 м. ч. смоли ЕД-22 і 10 м. ч. ППММАЕС. Затвердником усіх композицій слугував поліетиленполіамін у кількості 14 м. ч.

Процес структурування сумішей проходив ступінчасто: спочатку при кімнатній температурі впродовж 24 год, а потім при 383, 403 й 423 К впродовж 75 хв. Контроль за структурними змінами проводили з урахуванням зміни гель-фракції (G) та твердості (T) отриманих плівок. Деякі отримані результати демонструє рис. 2. З рисунку видно, що найкращі результати отримано при структуруванні композиції III, яка складається тільки із епоксидної смоли ЕД-22 і синтезованого ППММАЕС. Підвищення температури процесу структурування до 403 К приводить до отримання в композиції III за 75 хв гель-фракції 96,2% при твердості плівок 0,61 в. о. Для порівняння, у випадку композиції I кількість гель-фракції становить 83,3% при твердості 0,43 в. о. Композиція II при 403 К містить: вміст гель-фракції — 95,2%, твердість плівок — 0,45 в. о. Підвищення температури до 423 К призводить до невеликого зменшення вмісту гель-фракції в композиції III (92%) при збереженні твердості плівок (0,57 в. о.), що викликано швидким розкладом пероксидних груп у ППММАЕС при температурі 423 К.

Таким чином, отримані результати підтверджують можливість використання синтезованого ППММАЕС як реакційноздатного компонента при структуруванні промислових епоксидних смол.

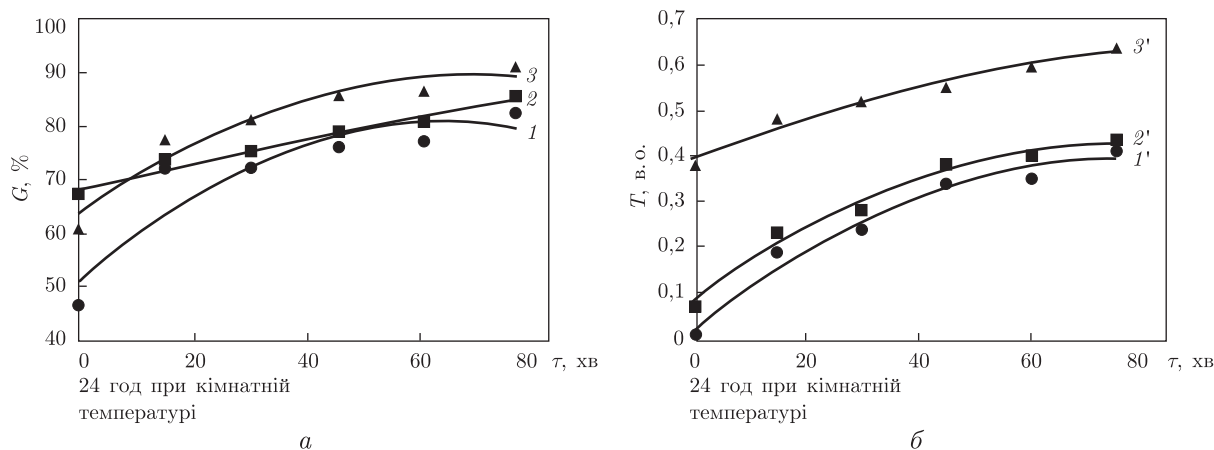


Рис. 2. Залежність вмісту гель-фракції (а) та твердості плівок за приладом М-3 (б) від тривалості структурирування при 383 К для композицій I (1, 1'), II (2, 2') й III (3, 3')

1. Братичак М. М., Червінський Т. І., Яцишин О. І. Пероксидні олігомери на основі ціанурової епоксидної смоли // Доп. НАН України. – 2010. – № 8. – С. 137–141.
2. Voronov S., Samaryk V. Heterofunctional oligoperoxides on the interface // Chem. and Chem. Technol. – 2007. – 1, No 1. – P. 1–13.
3. Habib F., Vajrai M. UV Curable Heat Resistant Epoxy Acrylate Coatings // Ibid. – 2010. – 4, No 3. – P. 205–216.
4. Братичак М. М., Червінський Т. І., Гагін М. Б. та ін. Хімічна модифікація епоксидних смол гідропероксидами в присутності каталітичної системи 18-краун-6 + $ZnCl_2$ // Укр. хім. журн. – 2005. – 71, № 5. – С. 50–54.
5. Братичак М. М., Носова Н. Г., Червінський Т. І. Модифікація поверхні скла епоксидолігомерними сумішами, які містять пероксидну похідну епоксидної смоли ЕД-20 // Доп. НАН України. – 2006. – № 9. – С. 140–145.
6. Братичак М. М., Шуст О. В., Астахова О. Т., Ягупольський Ю. Л. Хімічна модифікація епоксидних смол флуорвмісними спиртами-таломерами // Укр. хім. журн. – 2010. – 76, № 8. – С. 116–120.
7. Bratychak M., Chervinsky T., Shust O., Shyshchak O. Chemical Modification of ED – 24 Epoxy Resin Peroxy Derivative by $C_9H_4F_{16}O$ Fluorine – Containing Alcohol-Telomer // Chem. and Chem. Technol. – 2010. – 4, No 2. – P. 125–130.

Національний університет “Львівська політехніка”

Надійшло до редакції 05.03.2012

М. Н. Братычак, О. И. Яцышин

Пероксидная производная монометилметакрилата эпоксидной смолы ЭД-24

Предложен метод получения на основе эпоксидной смолы ЭД-24 олигомера, который одновременно содержит пероксидную группу и метакрилатный фрагмент. Изучено влияние природы та количества катализатора, соотношение исходных веществ, природы растворителя и температуры процесса на скорость протекания реакции между монометакрилатом эпоксидной смолы ЭД-24 и трет-бутил-гидропероксидом при 313, 323 и 333 К в присутствии 18-краун-6 + $ZnCl_2$ и каталитической системы 18-краун-6 + $ZnCl_2$. Синтезирована и охарактеризована пероксидная производная монометилметакрилата эпоксидной смолы ЭД-24 (ППММАЭС). Показана на примере промышленной смолы ЭД-22 возможность использования ППММАЭС как активного компонента для структурирования полимерной смеси в присутствии полиэтиленполиамин при 383, 403 и 423 К.

M. M. Bratychak, O. I. Iatsyshyn

Peroxy derivative of ED-24 epoxy resin monomethacrylate

The oligomer containing a peroxy group and a methacrylate fragment at the same time has been obtained on the basis of ED-24 epoxy resin. The effects of catalyst nature and amount, initial reagents ratio, solvent nature, and temperature on the reaction rate have been studied. The reaction between monomethacrylate of ED-24 epoxy resin and tert-butylhydroperoxide proceeds at 313, 323, and 333 K in the presence of 18-Crown-6, ZnCl₂, and the 18-Crown-6 + ZnCl₂ catalytic system. The peroxy derivative of ED-24 epoxy resin monomethacrylate (PDMMAER) has been synthesized, and its characteristics have been determined. Taking industrial resin ED-22, as an example, the possibility of the PDMMAER application as an active additive for the crosslinking of a polymer mixture in the presence of polyethylenepolyamine at 383, 403, and 423 K has been shown.