

М. М. Братичак, Б. Б. Башта, О. Т. Астахова, В. А. Дончак

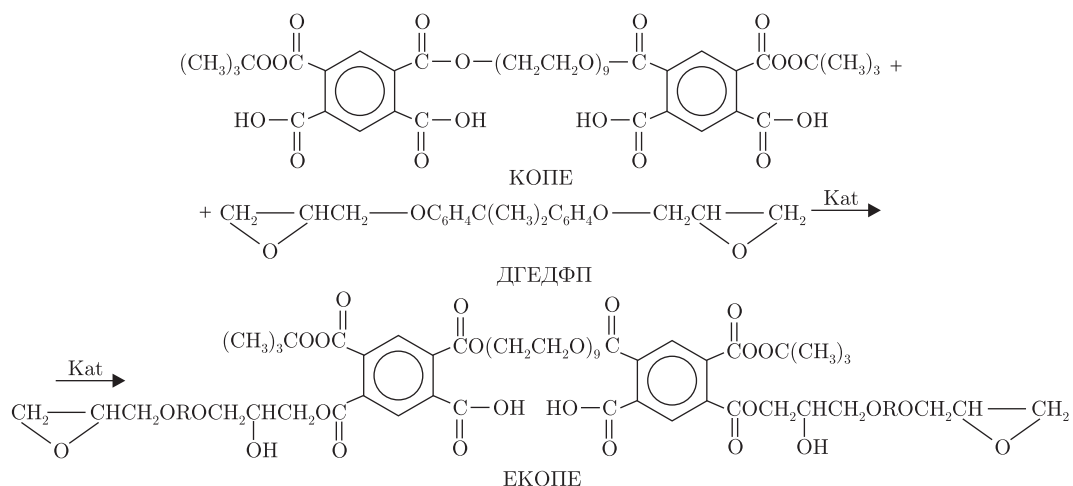
## Хімічна модифікація карбоксилвмісного олігомеру з перефірними групами дигліциділовим ефіром дифенілолпропану

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

Вивчено можливість отримання на основі карбоксилвмісного олігомерного перефіру та дигліциділового ефіру дифенілолпропану реакційноздатного олігомеру, який містить у своїй структурі карбоксильні, перефірні, епоксидні та гідроксильні групи. Встановлено вплив природи та кількості каталізатора, співвідношення вихідних речовин і температури на швидкість перебігу реакції між карбоксилвмісним олігомерним перефіром та дигліциділовим ефіром дифенілолпропану. Синтезовано та схарактеризовано реакційноздатний олігомер та показано можливість його використання як активної домішки до епоксиднолігосумішей.

Одним із методів отримання полімерних матеріалів з бажаними властивостями є суміщення різних за природою полімерів [1]. Водночас для досягнення необхідних експлуатаційних властивостей потрібно, щоб різні за природою полімери, які утворюють суміш, були хімічно зв'язані між собою в єдину тривимірну сітку [2, 3]. Головним чином це стосується сумішей, що складаються з олігомерних продуктів [4]. Формування просторовозшитих структур з олігомерів може відбуватися за умови, що ці олігомери містять функційні групи, які здатні реагувати між собою. Присутність у молекулі олігомеру різних за природою функційних груп сприяє процесу утворення нерозчинних продуктів [3, 5].

Нами вивчено можливість синтезу олігомеру (ЕКОПЕ) на основі карбоксилвмісного продукту з перефірними групами (КОПЕ), модифікованого дигліциділовим ефіром дифенілолпропану (ДГЕДФП) за такою схемою:



де R — фрагмент ДГЕДФП.

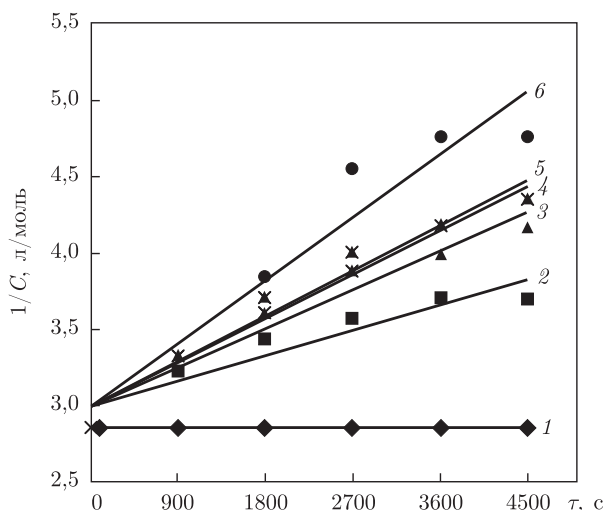


Рис. 1. Кінетичні анаморфози в координатах  $1/C-\tau$  для реакції КОПЕ з ДГЕДФП при 323 К в середовищі ізопропілового спирту. Каталізатор БТЕАХ у кількості, % (мольн.): 10 (1), 20 (2), 25 (3), 30 (4), 35 (5), 40 (6) у розрахунку на 1 г-екв епоксидної групи ДГЕДФП. Мольне співвідношення КОПЕ : ДГЕДФП 1 : 2

ЕКОПЕ містить різні за природою функційні групи, які здатні надалі реагувати як за радикальним, так і за іонним механізмом, і в літературі не описаний. Вихідний КОПЕ характеризувався молекулярною масою (ММ) 902 г/моль, вмістом карбоксильних груп 20,3% та активним киснем ( $[O]_{\text{акт}}$ ) — 2,3%. Для ДГЕДФП знайдено епоксидне число (е. ч.) 24,0%. Каталізатором реакції слугували: 1,4-діазобіциклооктан (ДАБКО), 18-краун-6,  $ZnCl_2$ , бензилтриетиламоній хлористий (БТЕАХ) та каталітична суміш, яка складалася із 18-краун-6 +  $ZnCl_2$  у мольному співвідношенні 1 : 3 відповідно.

У процесі роботи досліджували вплив природи та кількості каталізатора, співвідношення вихідних речовин та температури на швидкість перебігу реакції між КОПЕ та ДГЕДФП. Взаємодію КОПЕ з ДГЕДФП вивчали в тригорлому реакторі з механічним перемішуванням. У реакторі розчиняли КОПЕ, ДГЕДФП в ізопропіловому спирті, нагрівали з точністю  $\pm 0,1$  К до певної температури та додавали каталізатор. Через певні проміжки часу відбирали проби по 0,5 мл і визначали концентрацію епоксидних та карбоксильних груп.

Отримані результати демонструють рис. 1 та табл. 1. З рис. 1 видно, що реакція між КОПЕ та ДГЕДФП описується кінетичним рівнянням реакції другого порядку. Згідно з даними, наведеними в таблиці, зроблено висновок, що для вказаної реакції як каталізатор слід використовувати БТЕАХ у кількості 30% (мольн.) у розрахунку на 1 г-екв епоксидної групи. Застосування каталітичної системи 18-краун-6 +  $ZnCl_2$  приводить до незначного підвищення ефективної швидкості реакції, але з урахуванням дешевизни і доступності БТЕАХ перевагу надано четвертинній амонієвій солі.

Інтерпретація отриманих результатів в арреніусівських координатах дала змогу обчислити енергію активації реакції між КОПЕ та ДГЕДФП — 26,4 кДж/моль. Згідно з результатами досліджень, наведеними рис. 2, можна бачити, що зменшення концентрації карбоксильних груп наполовину досягається за 2–3 год. Отримані дані лягли в основу розроблення методики синтезу ЕКОПЕ.

ЕКОПЕ синтезували у тригорлому реакторі з механічним перемішуванням, обладнаному зворотним холодильником та крапельною лійкою. У реактор завантажували 90 г КОПЕ,

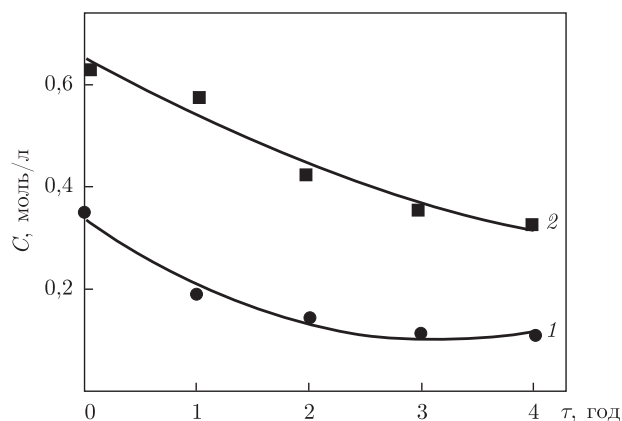


Рис. 2. Залежність концентрації карбоксильних (1) та епоксидних (2) груп від часу при 323 К для реакції КОПЕ з ДГЕДФП. Мольне співвідношення КОПЕ : ДГЕДФП 1 : 4; кількість БТЕАХ — 30% (мольн.) у розрахунку на 1 г-екв епоксидної групи ДГЕДФП

розчиненого в 250 мл ізопропілового спирту, 27,6 г БТЕАХ і 18,6 мл  $H_2O$ . Суміш при перемішуванні нагрівали до 323 К, до неї із крапельної лійки впродовж 3 год доливали розчин, який містив 72 г ДГЕДФП в 250 мл ізопропілового спирту. Після додавання ДГЕДФП реакційну масу за вказаною вище температурою витримували при перемішуванні ще впродовж 1 год. Потім додавали 500 мл бензолу, відмивали каталізатор та вакуумували при 323 К до постійної маси. Отримували 135 г в'язкого продукту (ЕКОПЕ) світло-жовтого кольору.

Таблиця 1. Ефективні константи швидкості реакції взаємодії КОПЕ з ДГЕДФП

Мольне співвідношення КОПЕ : ДГЕДФП	Каталізатор, його кількість, % (мольн.) / г-екв епоксид. гр.	Температура реакції, К	$K_{\text{ef}} \cdot 10^4$ , л/(моль · с)
1 : 2	ДАБКО, 5	323	—
1 : 2	ДАБКО, 20	323	Зшивка, висадження продукту
1 : 2	18-Краун-6, 20	323	—
1 : 2	$ZnCl_2$ , 20	323	—
1 : 2	(18-Краун-6 + $ZnCl_2$ ), 10	323	—
1 : 2	(18-Краун-6 + $ZnCl_2$ ), 20	323	$7,7 \pm 0,39$
1 : 2	БТЕАХ, 10	323	—
1 : 2	БТЕАХ, 20	323	$2,1 \pm 0,30$
1 : 2	БТЕАХ, 25	323	$2,9 \pm 0,30$
1 : 2	БТЕАХ, 30	323	$3,3 \pm 0,30$
1 : 2	БТЕАХ, 35	323	$3,8 \pm 0,30$
1 : 2	БТЕАХ, 40	323	$4,4 \pm 0,30$
1 : 1	БТЕАХ, 30	323	$1,3 \pm 0,29$
1 : 4	БТЕАХ, 30	323	$5,3 \pm 0,29$
1 : 6	БТЕАХ, 30	323	$6,7 \pm 0,29$
1 : 2	БТЕАХ, 30	313	$2,8 \pm 0,29$
1 : 2	БТЕАХ, 30	333	$5,3 \pm 0,29$

Примітка. 18-Краун-6 використовували у вигляді 25%-го водного розчину,  $ZnCl_2$  — у вигляді 20%-го водного розчину. Риска — перебіг реакції не відбувається.

Для ЕКОПЕ знайдено: ММ 1800 г/моль,  $[O]_{\text{акт}}$  1,4%, е. ч. 5,2%, вміст карбоксильних груп 3,6%. В ІЧ-спектрі присутність епоксидних груп в ЕКОПЕ доказана валентними коливаннями при  $912 \text{ см}^{-1}$ , карбоксильних — при  $1700 \text{ см}^{-1}$ , пероксидних — при  $880 \text{ см}^{-1}$ , вторинних гідроксильних груп — при  $3376 \text{ см}^{-1}$  та ефірних — при  $1732 \text{ см}^{-1}$ .

Структуруючі властивості ЕКОПЕ було вивчено на прикладі полімерної суміші, що містила 75 мас. ч. епоксидної смоли ЕД-24, 25 мас. ч. ЕКОПЕ. До суміші додавали 10 мас. ч. олігоестеракрилату ТГМ-3. Як затвердник епоксидної суміші використовували поліетиленполіамін у кількості 12,8 мас. ч. на вказану вище суміш. Суміш структурували ступінчасто: спочатку при кімнатній температурі впродовж 24 год, а потім при нагріванні до 383 К впродовж 75 хв. Контроль за структурними змінами проводили в результаті визначення гель-фракції та твердості плівок. Встановлено, що при структуруванні при кімнатній температурі плівки залишалися липкими при вмісті гель-фракції 59,4%. Подальше нагрівання плівок до 383 К дало змогу за 75 хв отримати полімерні покриття із твердістю 0,29 в. о. при вмісті гель-фракції 81,2%.

Таким чином, нами показано, що в процесі формування полімерних покриттів, крім епоксидної та пероксидної груп, беруть участь карбоксильні групи ЕКОПЕ. Про це свідчить той факт, що у випадку структурування полімерної суміші при кімнатній температурі (24 год) кислотне число зразків становило 29,1 мг КОН/г, при подальшому нагріванні до 383 К впродовж 75 хв — 10,0 мг КОН/г. Отримані результати вказують на можливість використання ЕКОПЕ як активного компонента епоксидолігомерних сумішей.

1. Гетьманчук Ю. П., Братичак М. М. Хімія високомолекулярних сполук. — Львів: Вид-во Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, 2008. — 460 с.
2. Voronov S., Samaryk V. Heterofunctional Oligoperoxides on the Interface // Chem. and Chem. Technol. — 2007. — 1, No 1. — P. 1–13.
3. Братичак М. М., Братичак Мих. Мих. Пероксидні похідні епоксидних смол. — Львів: Вид-во Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, 2003. — 236 с.
4. Братичак М. М., Червінський Т. І., Яцишин О. І. Пероксидні олігомери на основі ціанурової епоксидної смоли // Доп. НАН України. — 2010. — № 8. — С. 137–141.
5. Samaryk V., Nosova N., Varvarenko S. et. al. Peculiarities of Peroxide-Containing Reactive Copolymers Synthesis // Chem. and Chem. Technol. — 2011. — 5, No 4. — P. 377–383.

Національний університет “Львівська політехніка”

Надійшло до редакції 05.03.2012

**М. Н. Братычак, Б. Б. Башта, Е. Т. Астахова, В. А. Дончак**

### **Химическая модификация карбоксилсодержащего олигомера з перэфирными группами диглицидиловым эфиром дифенилолпропана**

*Изучена возможность получения на основе карбоксилсодержащего олигомерного перэфира и диглицидилового эфира дифенилолпропана реакционноспособного олигомера, содержащего в своей структуре карбоксильные, перэфирные, эпоксидные и гидроксильные группы. Установлено влияние природы и количества катализатора, соотношения исходных веществ и температуры на скорость протекания реакции между карбоксилсодержащим олигомерным перэфиром и диглицидиловым эфиром дифенилолпропана. Синтезирован и охарактеризован реакционный олигомер и показана возможность его использования в качестве активной добавки к эпоксиолигоэфирным смесям.*

M. M. Bratychak, B. B. Bashta, O. T. Astakhova, V. A. Donchak

**Chemical modification of carboxyl-containing oligomer with peresteric groups by diphenylpropane diglycidyl ester**

*The reactive oligomer with carboxy, epoxy, hydroxyl, and peresteric groups has been synthesized on the basis of carboxyl-containing oligomeric perester and diphenylpropane diglycidyl ester. The effects of the catalyst nature and amount, as well as the reagents ratio and the temperature, on the reaction rate are determined. The synthesized oligomer has been characterized, and the possibility of its using as an active agent of epoxyoligoesteric mixtures has been shown.*